

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素化合物の製造方法及びケイ素化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、構造の規定された、水酸基を有するケイ素化合物の新規な製造方法に関する。さらに詳しくは、エステル系有機官能基を有する新規なシルセスキオキサン化合物を出発原料とし、熱可塑性樹脂の改質剤や層間絶縁膜、封止材料、コーティング材料、難燃剤等に有用な水酸基含有シルセスキオキサン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

8個のケイ素原子から構成されるかご型シルセスキオキサン化合物（以下、 T_8 -シルセスキオキサン化合物と称する）に水酸基を導入するには、分子内に8個のビニル基を有する T_8 -シルセスキオキサンにトリフルオロメタンスルホン酸を付加させることで、トリフレート基含有シルセスキオキサンを合成した後、炭酸ナトリウムの存在下、アセトンまたはジオキサン中で加水分解する方法が知られている（例えば、特許文献1、非特許文献1参照）。

この方法では、トリフルオロメタンスルホン酸が T_8 -シルセスキオキサンのビニル基1個のみに付加した反応物の選択性が85～90%程度であることから、 T_8 -シルセスキオキサン化合物が未反応のまま残ってしまう不具合があった。従って、これら混合物から目的とする化合物を、クロマトグラフィー等を用いて、単離、精製しなければならず、製造が煩雑になってしまい、さらに目的とする化合物の収率が低下するといった問題があった。

【0003】

【特許文献1】

米国特許第6,100,417号

【非特許文献1】

Chemical Communications, 1289- (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

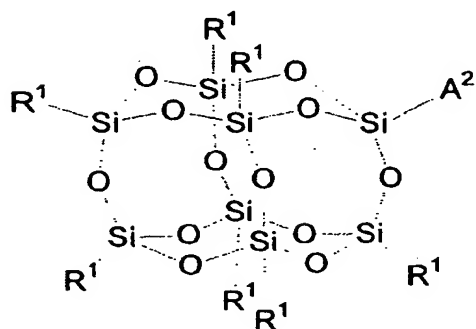
本発明の課題は、エステル系有機官能基を有する新規なケイ素化合物を提供し、これを出発原料とする水酸基含有 T_8 -シルセスキオキサン化合物の新規な製造方法を提供することである。

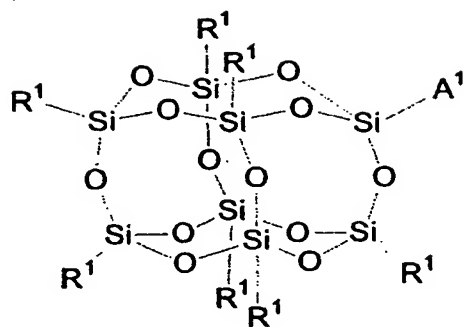
【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の課題は、下記の構成からなる本発明によって解決される。

【1】 式（2）で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式（1）で示されるケイ素化合物の製造方法。





(2)

式(1)において、7個の R^1 は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 A^2 は末端に水酸基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。式(2)において R^1 は式(1)の R^1 と同一であり、 A^1 はアシルオキシ基を有する有機基である。

[2] 式(1)中の7個の R^1 が、水素、炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、この炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[3] 式(1)中の7個の R^1 が、水素及び炭素数1~30のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1~30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、シクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[4] 式(1)中の7個の R^1 が、炭素数1~20のアルケニル及び炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、炭素数1~20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

[5] 式(1)中の7個の R^1 が、ナフチル及び任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、この炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素は、フッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[6] 式(1)中の7個の R^1 が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]項記載の製造方法。

ここに、この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェ

ニレンで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。

〔7〕 式(1)中の7個の R^1 が、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕項記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてよい。

〔8〕 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、〔1〕項記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてよい。

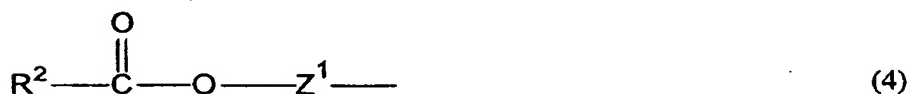
〔9〕 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキルから選択される同一の基である、〔1〕項記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

〔10〕 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、フェニル、ナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、〔1〕項記載の製造方法。

ここに、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてよい。

〔11〕 式(1)中の A^2 が式(3)で示される基であり、式(2)中の A^1 が式(4)で示される基である、〔1〕項記載の製造方法。

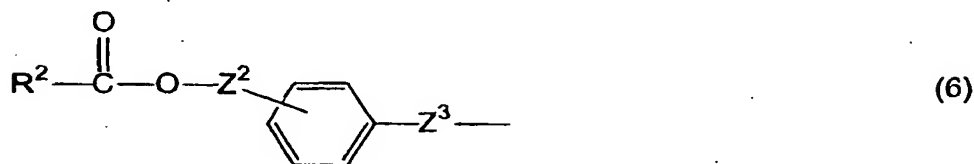
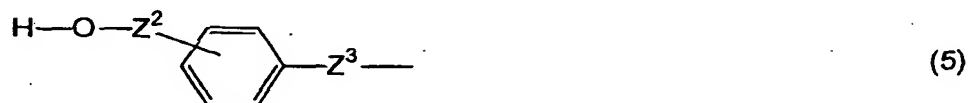


式(3)において、 Z^1 は炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

式(4)において、 R^2 は炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基で

あり、 Z^1 は式 (3) の Z^1 と同一である。このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

[12] 式 (1) 中の A^2 が式 (5) で示される基であり、式 (2) 中の A^1 が式 (6) で示される基である、[1] 項記載の製造方法。



式 (5) において、 Z^2 は単結合または炭素数 1~3 のアルキレンであり、 Z^3 は炭素数 1~22 のアルキレンまたは炭素数 3~8 のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。

式 (6) において、 R^2 は炭素数 1~17 のアルキル、炭素数 2~3 のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^2 及び Z^3 は式 (5) 中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

[13] 式 (3) 中の Z^1 が炭素数 1~22 のアルキレンであり、式 (4) 中の R^2 が炭素数 1~17 のアルキル及び炭素数 2~3 のアルケニルからなる群から選択される基である、[11] 項記載の製造方法。

ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

[14] 式 (3) 中の Z^1 が炭素数 1~6 の直鎖のアルキレンであり、式 (4) 中の R^2 がメチルである、[11] 項記載の製造方法。

ここに、このアルキレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

[15] 式 (5) において、 Z^2 が単結合または炭素数 1~3 のアルキレンであり、 Z^3 が炭素数 1~22 のアルキレンであり、式 (6) 中の R^2 が、炭素数 1~17 のアルキル及び炭素数 2~3 のアルケニルからなる群から選択される基である、[12] 項記載の製造方法。

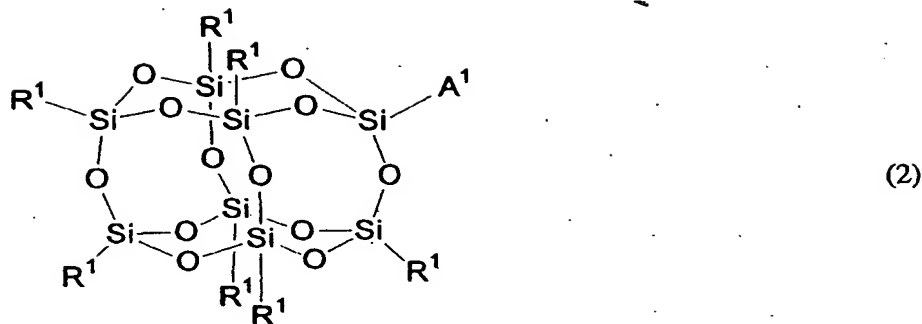
ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン、アルキル及びアルケニルにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^3 の結合位置は、任意の位置である。

[16] 式 (5) において、 Z^2 が単結合または $-\text{CH}_2-$ であり、 Z^3 が $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、式 (6) 中の R^2 がメチルである、[12] 項記載の製造方法。

[17] 式 (1) 中の 7 個の R^1 のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、[1] 項記載の製造方法。

[18] 式 (1) 中の 7 個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルである、[1] 項記載の製造方法。

[19] 式 (2) で示されるケイ素化合物。



式(2)において、7個の R^1 は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 A^1 はアシルオキシ基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

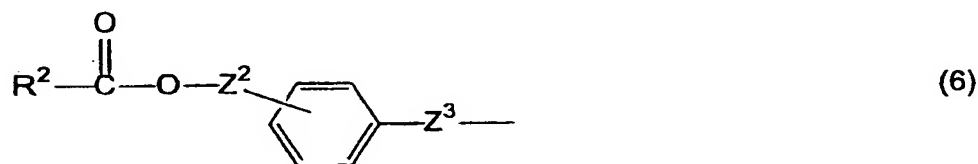
[20] 式(2)中の A^1 が、式(4)で示される基である、[19]項記載のケイ素化合物。



式(4)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^1 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。

ここに、このアルキルは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。

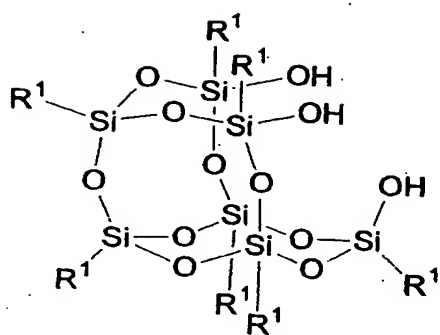
[21] 式(2)中の A^1 が、式(6)で示される基である、[19]項記載のケイ素化合物。



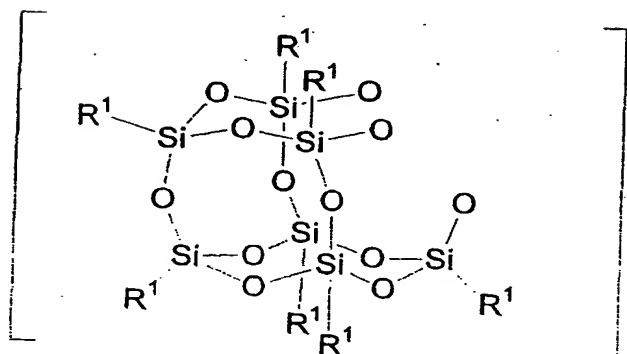
式(6)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^2 は単結合または炭素数1~3のアルキレンであり、 Z^3 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。

ここに、このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。

[22] 式(2)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物または式(12)で示される化合物にアシルオキシ基を有するトリクロロシラン化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[1]項記載の製造方法。



(7)

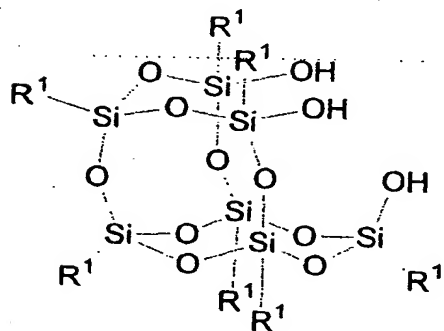


·3M

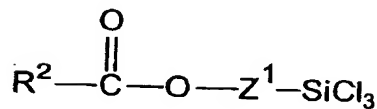
(12)

式(7)及び式(12)において、 R^1 は式(1)中の R^1 と同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。

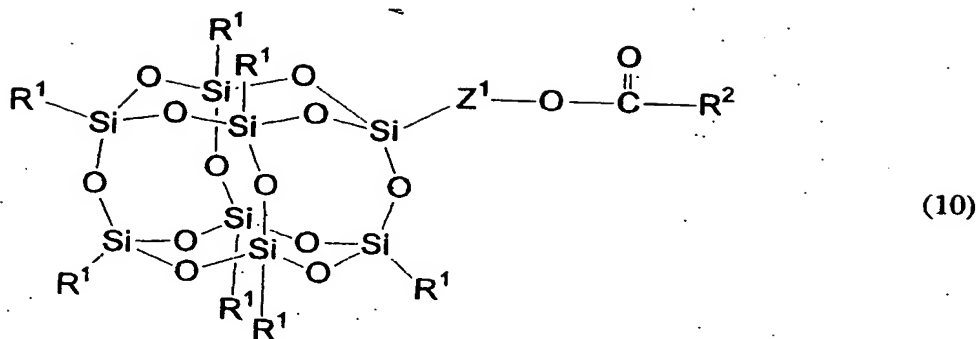
[23] 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[11]項記載の製造方法。



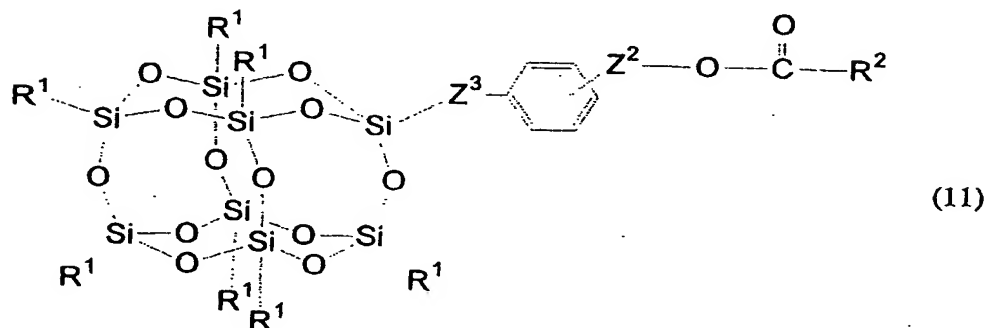
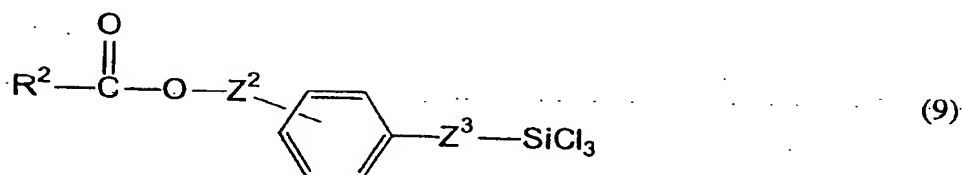
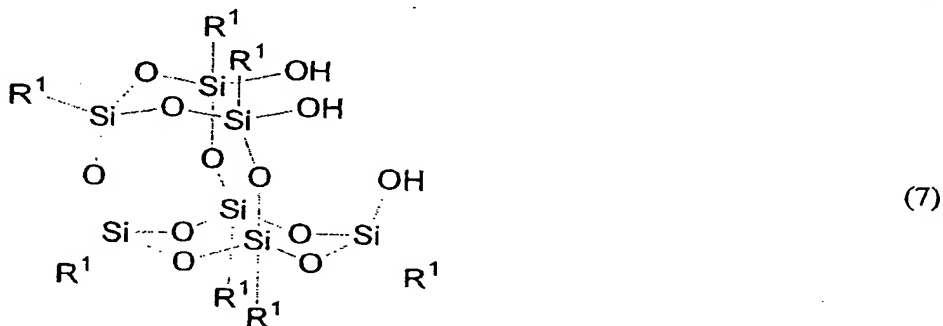
(7)



(8)



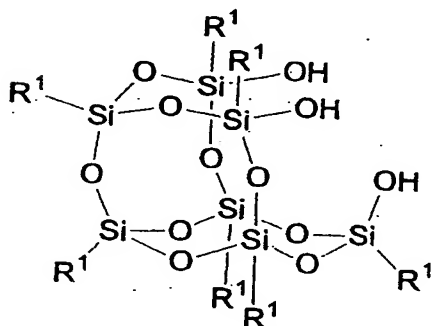
式(7)中の R^1 は[1]項に記載の式(1)中の R^1 と同一である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、[11]項に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は式(7)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。
 [24] 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[12]項記載の製造方法。



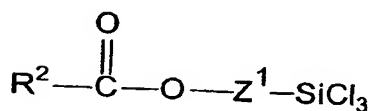
式(7)中の R^1 は[1]項に記載の式(1)中の R^1 と同一である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]項に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(7)及び式(9)中のこれらの記号及び置換

基の結合位置とそれぞれ同一である。

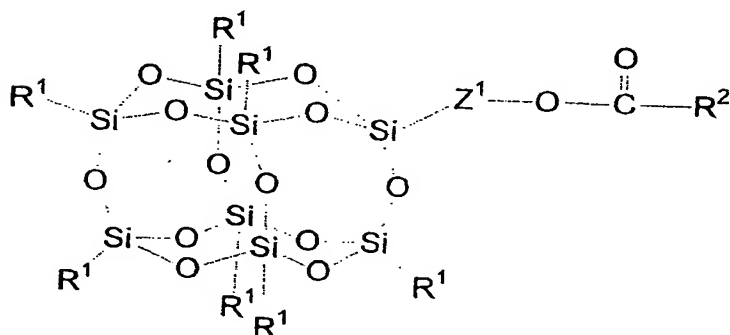
〔25〕 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、〔11〕項記載の製造方法。



(7)



(8)



(10)

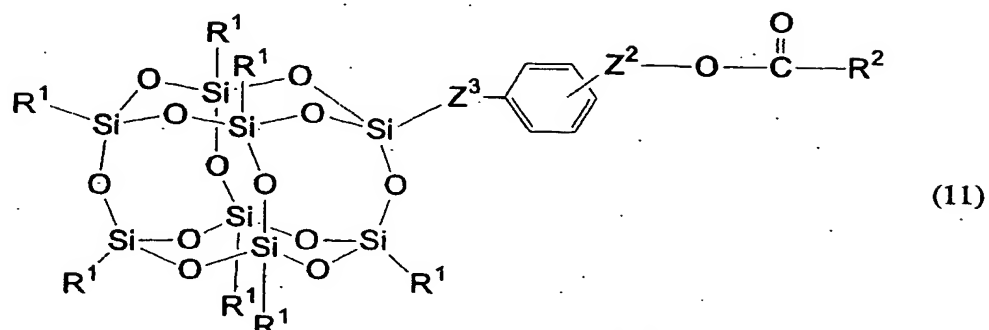
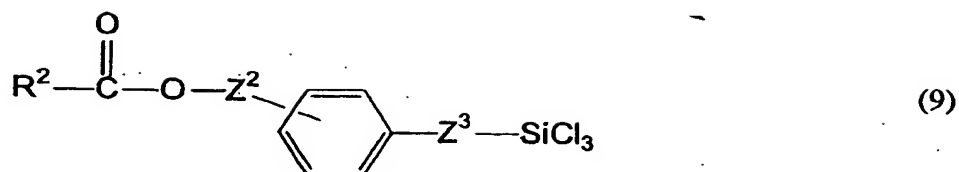
式(7)において、7個のR¹のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である。式(8)中のR²及びZ¹は、〔11〕項に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中のR¹、R²及びZ¹は式(7)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

〔26〕 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、〔11〕項記載の製造方法。



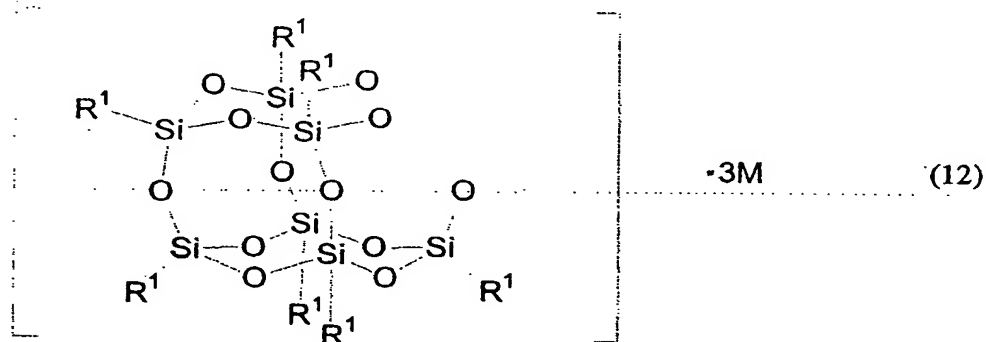
〔２７〕 式（１１）で示されるケイ素化合物が、式（１２）で示される化合物に式（９）で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、〔１２〕項記載の製造方法。

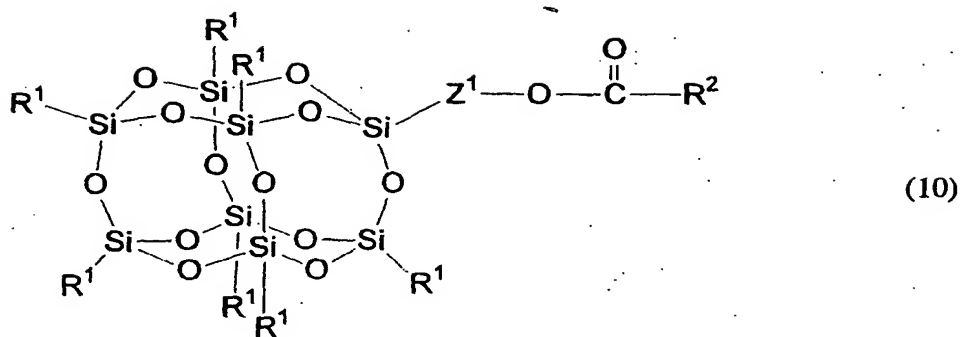




式(12)において、 R^1 は[1]項に記載の式(1)中の R^1 と同一であり、 M は1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]項に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

〔28〕 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、〔11〕項に記載の製造方法。

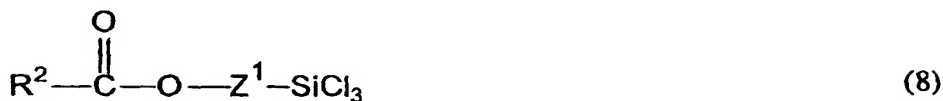
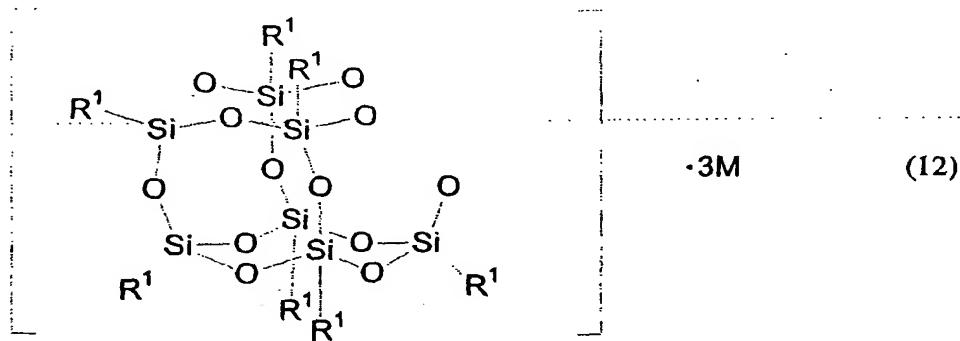


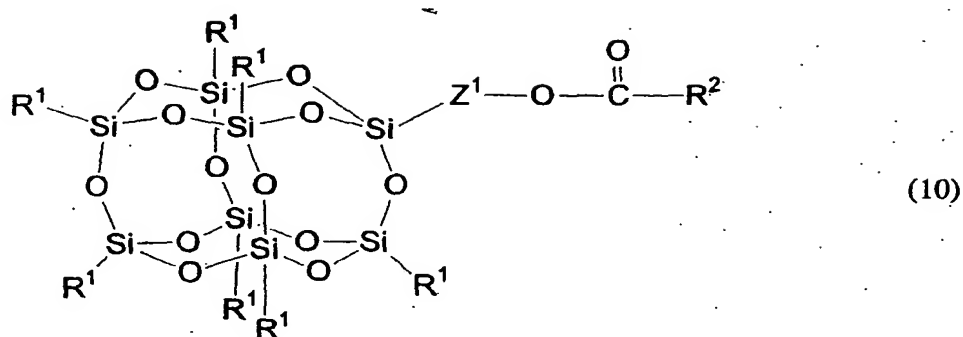


式(12)において、7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、[11]項に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は、式(12)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

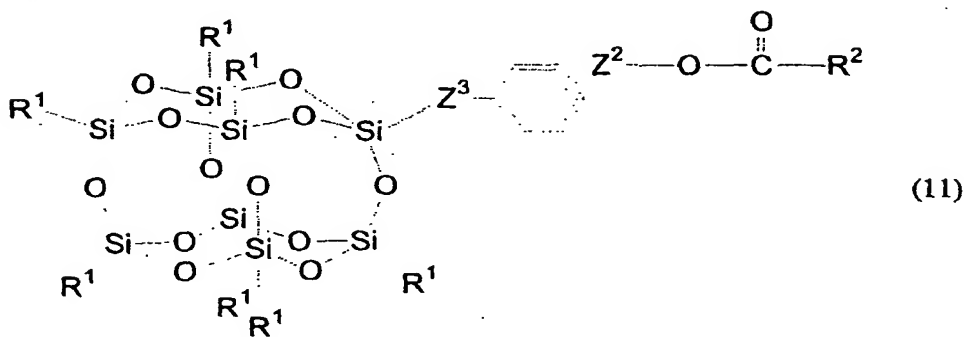
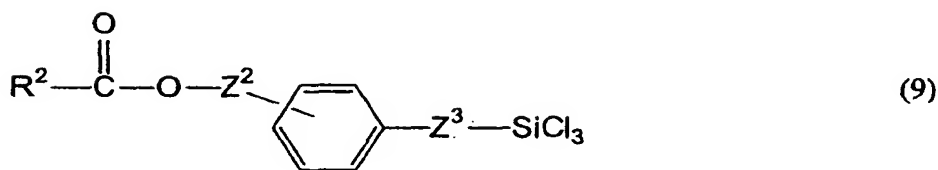
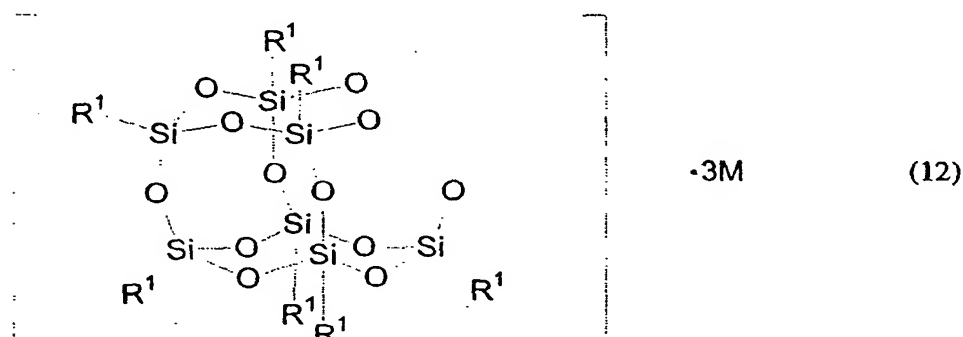
[29] 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[11]項記載の製造方法。





式(12)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、[11]項に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は、式(12)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

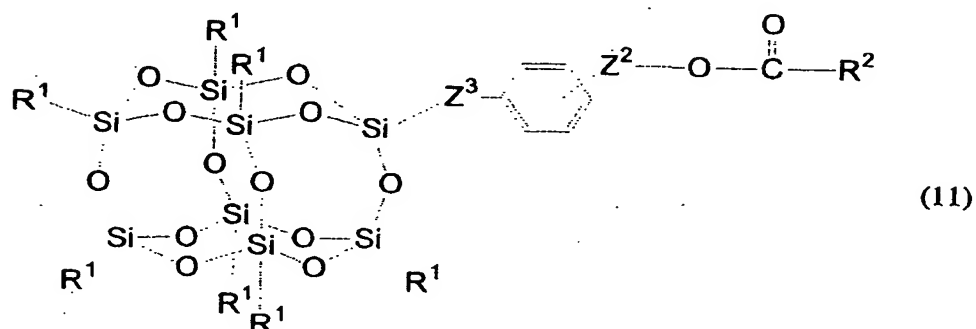
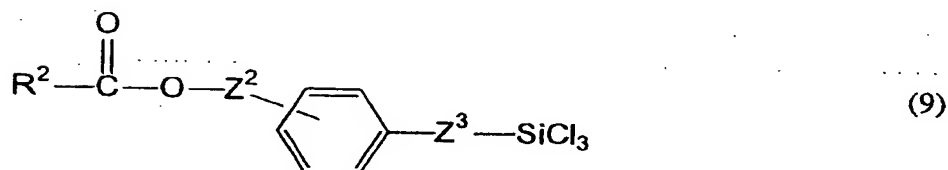
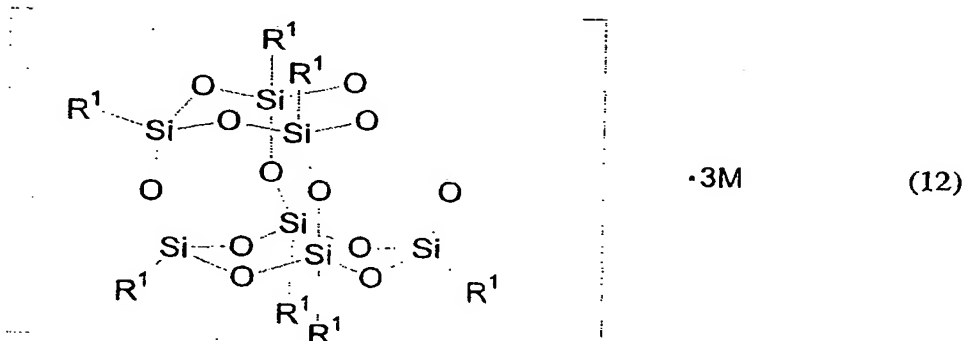
[30] 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[12]項記載の製造方法。



式(12)において、7個の R^1 のすべてが、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

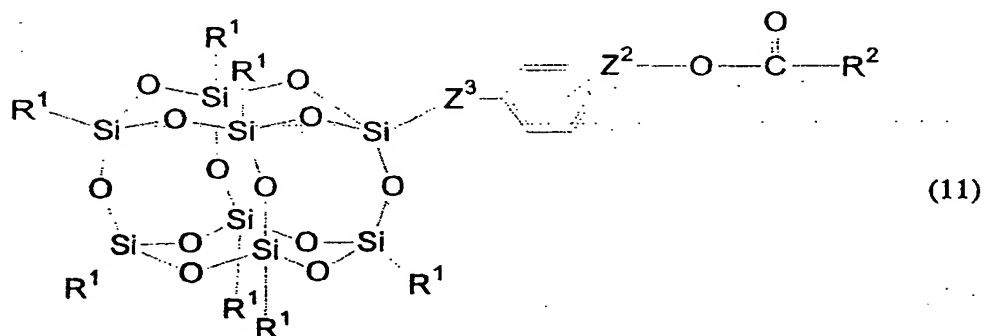
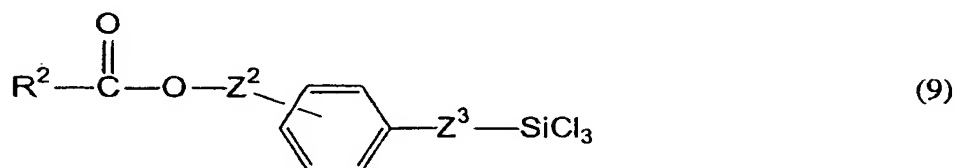
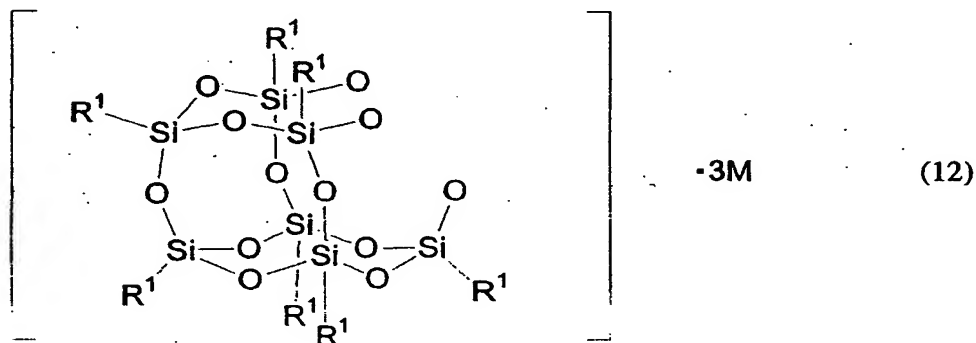
[31] 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項12記載の製造方法。



式(12)において、7個の R^1 のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択

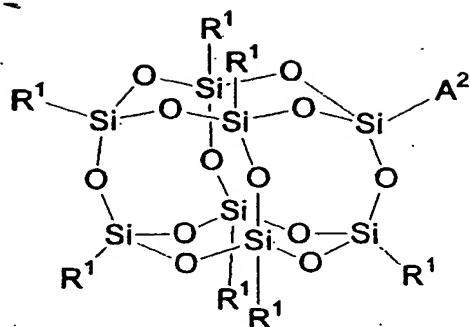
される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

[32] 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、[12]項記載の製造方法。

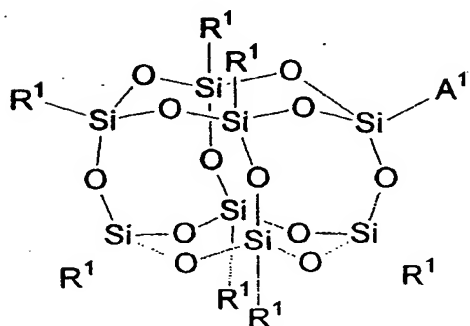


式(12)において、7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルであり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]項に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

[33] 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることによって得られる、式(1)で示されるケイ素化合物。



(1)

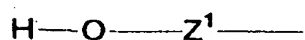


(2)

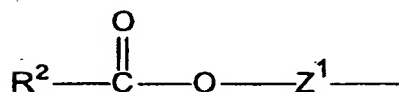
式(1)において、7個の R^1 は水素、炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 A^2 は末端に水酸基を有する有機基である。式(2)において、 R^1 は式(1)中の R^1 と同一であり、 A^1 はアシルオキシ基を有する有機基である。

ここに、炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[34] 式(1)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 A^2 が式(3)で示される基であり、式(2)中の A^1 が式(4)で示される基である、[33]項記載のケイ素化合物。



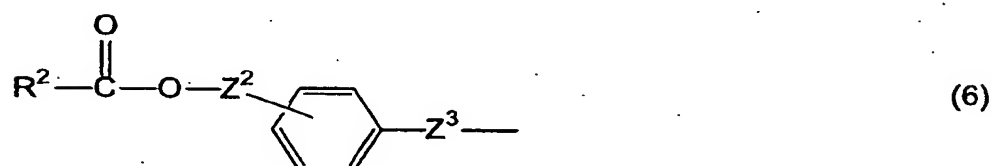
(3)



(4)

式(3)において、 Z^1 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。式(4)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^1 は式(3)中の Z^1 と同一である。炭素数1~17のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

〔35〕 式(1)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 A^2 が式(5)で示される基であり、式(2)中の A^1 が式(6)で示される基である、〔33〕項記載のケイ素化合物。

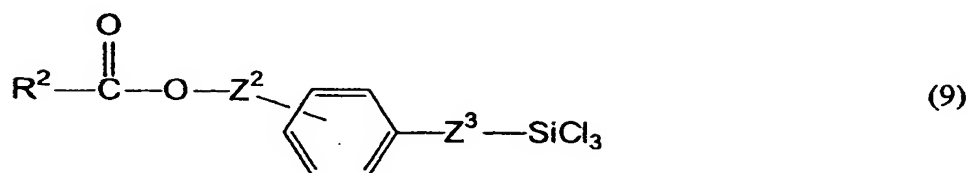
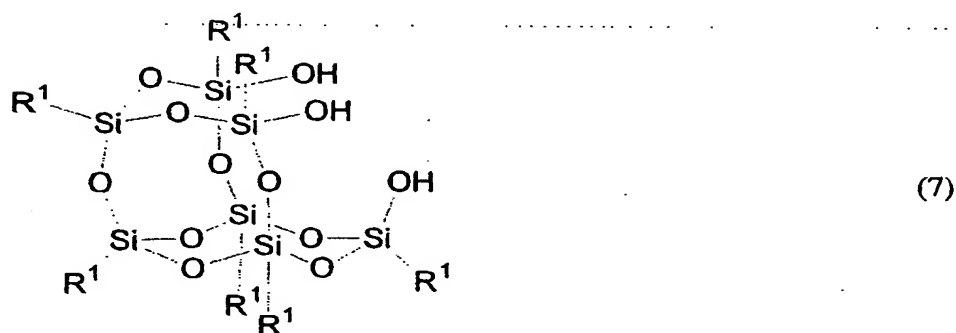


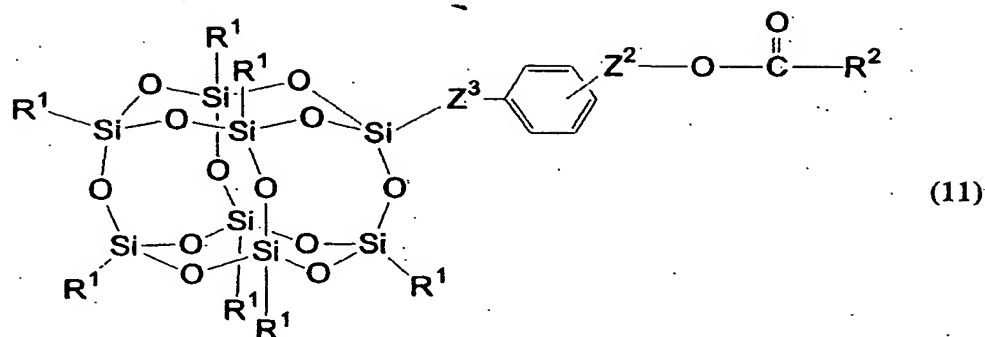
式(5)において、 Z^2 は単結合または炭素数1~3のアルキレンであり、 Z^3 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。式(6)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^2 及び Z^3 は式(5)中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

〔36〕 7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルである、〔34〕項記載のケイ素化合物。

〔37〕 7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルである、〔35〕項記載のケイ素化合物。

〔38〕 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、〔12〕項記載の製造方法。





式(7)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、[12]項に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(7)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、水酸基含有シルセスキオキサンを容易に製造することができる。この水酸基含有シルセスキオキサンは、各種のシルセスキオキサンを誘導するための前駆体として極めて有用である。またこのシルセスキオキサン化合物は、水酸基を有することからT₈-シルセスキオキサン化合物の各種有機溶媒に対する溶解性を改善するだけでなく、有機-無機複合材料調製時における、樹脂相溶性の改善効果も期待できる。すなわち、本発明で得られる水酸基含有T₈-シルセスキオキサン化合物は、各種のシルセスキオキサンを誘導するための前駆体として極めて有用であるだけでなく、樹脂改質剤としても有用であると考えられる。

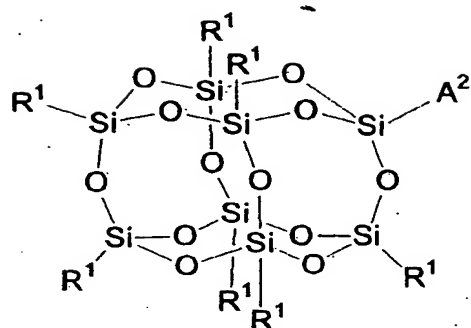
【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

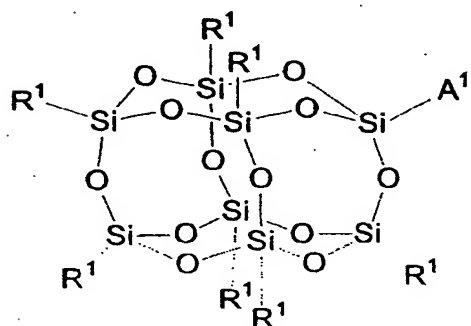
本発明で用いる用語は、次のように定義される。アルキル及びアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、フェニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、個数が複数であるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて2個の $-CH_2-$ が $-O-$ と $-CH=CH-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。この場合の、アルコキシ、アルケニレン、アルケニル及びアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはない。

【0008】

以下の説明では、式(1)で示される化合物を化合物(1)と表記することがある。他の式で表される化合物についても同様である。本発明の化合物(1)の製造方法は、化合物(2)を用いることを特徴とする。



(1)



(2)

【0009】

即ち、式(2)中の R^1 は式(1)の R^1 と同一である。式(1)において、7個の R^1 のそれぞれは、水素、アルキルの群、置換または非置換のアリールの群及び置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべての R^1 が同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の R^1 が異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なる R^1 を有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0010】

R^1 がアルキルであるとき、その炭素数は1~45である。好ましい炭素数は1~30である。より好ましい炭素数は1~8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1~30の非置換のアルキル、炭素数2~29のアルコキシアルキル、炭素数1~8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2~20のアルケニル、炭素数2~20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2~20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1~8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレン及びシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3~8である。

【0011】

炭素数1~30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル

、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンシルなどである。炭素数1～30のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【0012】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビスシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0013】

式(1)中の R^1 が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル及び非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素原子、塩素原子及び臭素である。炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 R^1 が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

【0014】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、(4-メトキシ)フェニル、(4-エトキシ)フェニル、(4-プロポキシ)フェニル、(4-ブトキシ)フェニル、(4-ペンチルオキシ)フェニル、(4-ヘプチルオキシ)フェニル、(4-デシルオキシ)フェニル、(4-オクタデシルオキシ)フェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0015】

炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フ

エノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエチル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【0016】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エチニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0017】

次に、式(1)中の R^1 が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0018】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0019】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)ブチル、1-(3-クロロフェニル)エチル、1-(4-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)プロピル、2-(2-クロロフェニル)プロ

ピル、1-(4-クロロフェニル)ブチルなどである。

【0020】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル)エチル、3-(4-ブロモフェニル)プロピル、3-(3-ブロモフェニル)プロピル、4-(4-ブロモフェニル)ブチル、1-(4-ブロモフェニル)エチル、2-(2-ブロモフェニル)プロピル、2-(4-ブロモフェニル)プロピルなどである。

【0021】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-(3-メチルフェニル)エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)エチル、2-(4-エチルフェニル)エチル、2-(3-エチルフェニル)エチル、1-(4-メチルフェニル)エチル、1-(3-メチルフェニル)エチル、1-(2-メチルフェニル)エチル、2-(4-メチルフェニル)プロピル、2-(2-メチルフェニル)プロピル、2-(4-エチルフェニル)プロピル、2-(2-エチルフェニル)プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)ブチル、(4-(1-メチルエチル)フェニル)メチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル)エチル、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)プロピル、2-(3-(1-メチルエチル)フェニル)プロピルなどである。

【0022】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。

【0023】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH₂-が-CH=CH-で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH₂-が-O-で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3, 4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、2-(3-(メトキシメチル)フェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

【0024】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-\text{CH}_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-\text{CH}_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニルメチル、3-ビフェニルエチル、4-ビフェニルエチル、4-ビフェニルプロピル、2-(2-ビフェニル)プロピル、2-(4-ビフェニル)プロピルなどである。

【0025】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2, 5-ジメトキシ-3, 4, 6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、1-1-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0026】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル及びメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。

【0027】

アルキレンの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【0028】

R^1 の最も好ましい例は、炭素数2～8のアルキル(エチル、イソブチル、イソオクチルなど)フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、

4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル及びフェノキシプロピルである。

【0029】

A²の好ましい例は、式(3)または式(5)に示される、末端に水酸基を有する有機基である。

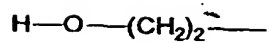
【0030】

次に、式(3)で示される基について、具体的に述べる。

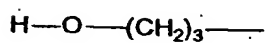


式(3)中のZ¹の好ましい例は、炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンであり、その具体的な例は式(13)~(29)の基である。より好ましくは、Z¹は炭素数1~22のアルキレンであり、その具体的な例は式(13)~(25)の基である。最も好ましくは、Z¹は炭素数1~6の直鎖のアルキレンであり、その具体的な例は式(13)、(14)、(15)、(22)及び(23)の基である。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の-CH₂-は、-O-で置き換えられてもよい。

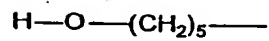
【0031】



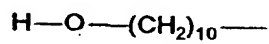
(13)



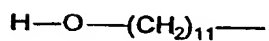
(14)



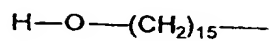
(15)



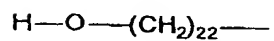
(16)



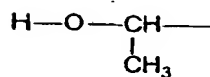
(17)



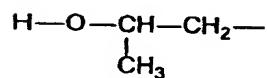
(18)



(19)

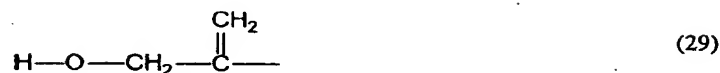
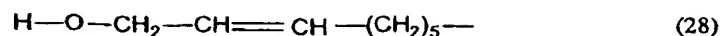
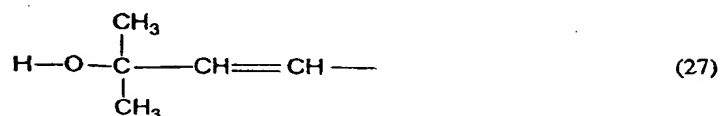
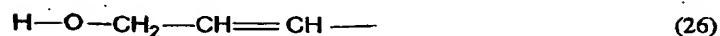
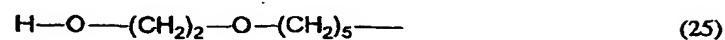
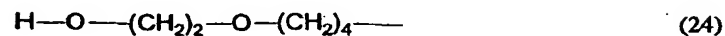
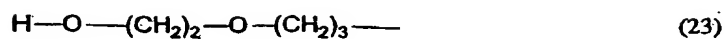
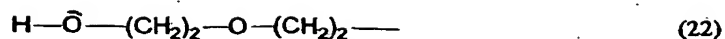


(20)



(21)

【 0 0 3 2 】



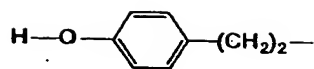
【 0 0 3 3 】

次に、式 (5) で示される基について、具体的に述べる。

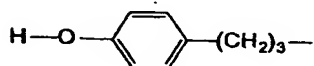


式 (5) の好ましい例は、 Z^2 が単結合または炭素数 1～3 のアルキレンであり、 Z^3 が炭素数 1～22 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンであり、その具体的な例は式 (30) ～ (37) である。より好ましくは、 Z^2 が単結合または炭素数 1～3 のアルキレンであり、 Z^3 が炭素数 1～22 のアルキレンである。最も好ましくは、 Z^2 が単結合または $-\text{CH}_2-$ であり、 Z^3 が $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、その具体的な例は式 (30) 及び (34) である。このアルキレン及びアルケニレンは、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。

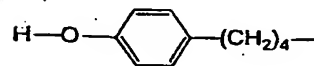
【 0 0 3 4 】



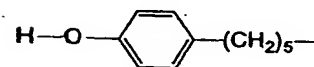
(30)



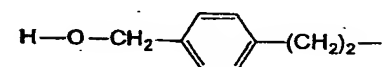
(31)



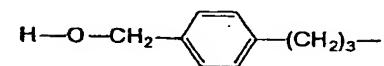
(32)



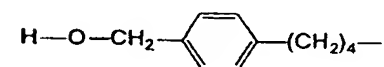
(33)



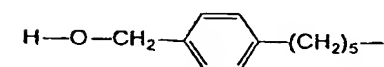
(34)



(35)



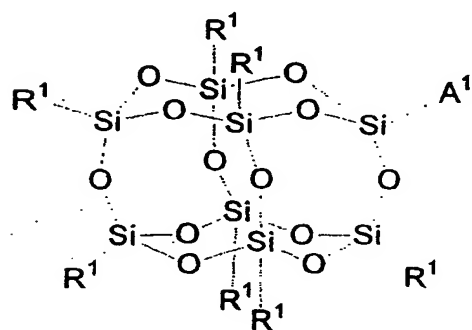
(36)



(37)

【0035】

次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。本発明の好ましい原料の一つは、式(2)で示されるケイ素化合物である。

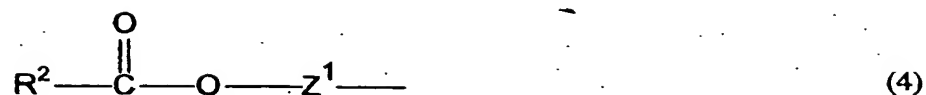


(2)

式(2)においてR¹は式(1)のR¹と同一である。そして、A¹の好ましい例は、式(4)または式(6)に示される、アシルオキシ基を有する有機基である。

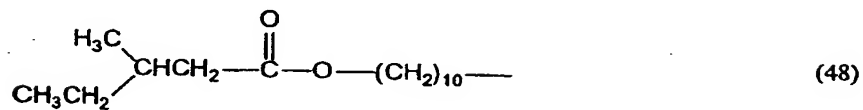
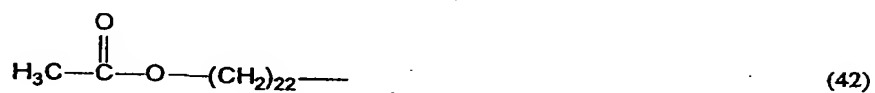
【0036】

次に、式(4)で示される基について、具体的に述べる。

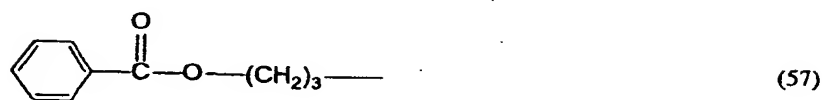
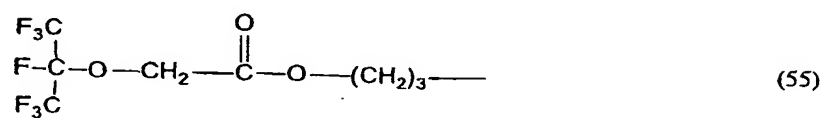
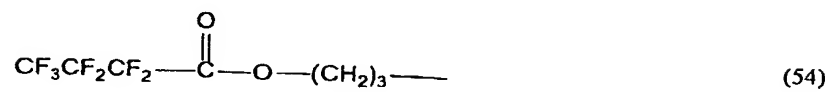
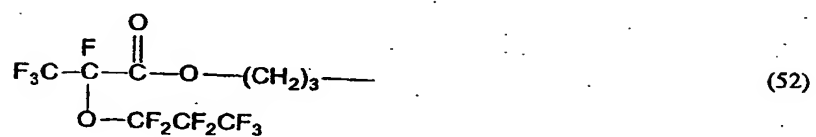
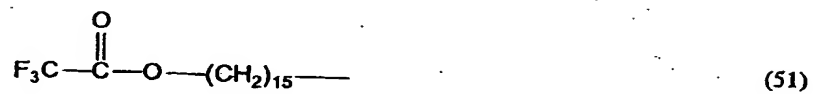
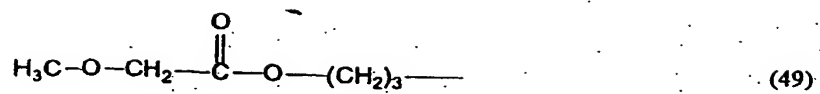


式(4)の好ましい例は、 R^2 が炭素数1～17のアルキル、炭素数2～3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、 Z^1 が炭素数1～22のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、その具体的な例は式(38)～(78)の基である。より好ましくは、 Z^1 が炭素数1～22のアルキレンであり、 R^2 が炭素数1～17のアルキル及び炭素数2～3のアルケニルからなる群から選択される1つの基であり、その具体的な例は式(38)～(55)、式(61)～(64)及び式(69)～(78)の基である。最も好ましくは、 Z^1 が炭素数1～6の直鎖のアルキレンであり、 R^2 がメチルであり、その具体的な例は、式(38)、(39)、(33)及び(34)の基である。このアルキルは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

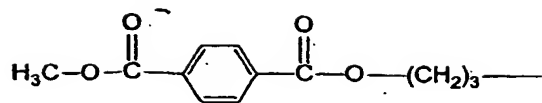
【0037】



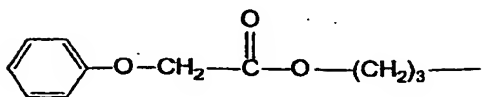
[0 0 3 8]



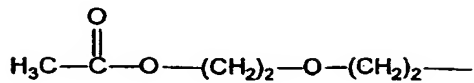
【 0 0 3 9 】



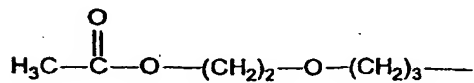
(59)



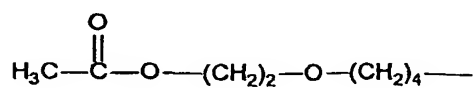
(60)



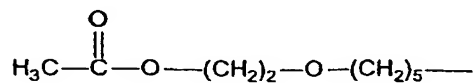
(61)



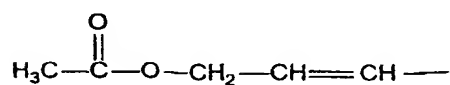
(62)



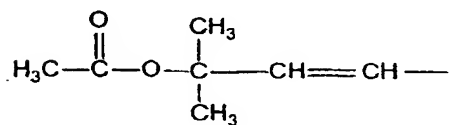
(63)



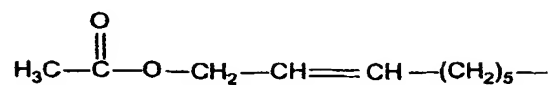
(64)



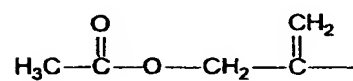
(65)



(66)

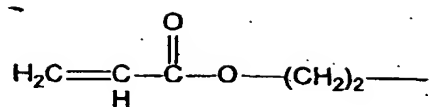


(67)

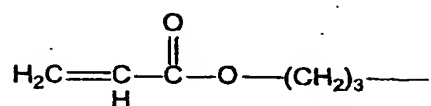


(68)

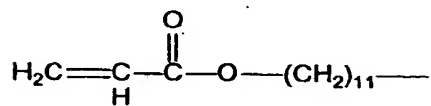
【 0 0 4 0 】



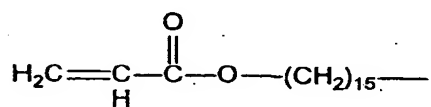
(69)



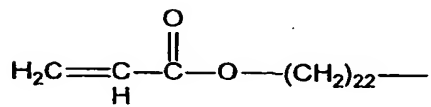
(70)



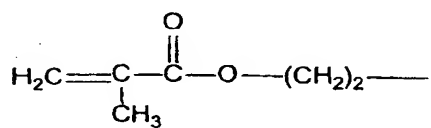
(71)



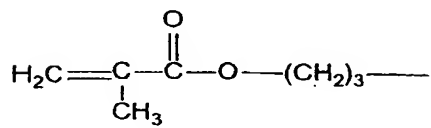
(72)



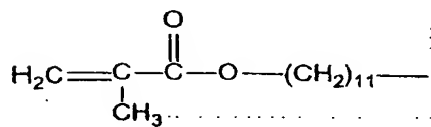
(73)



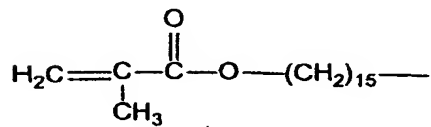
(74)



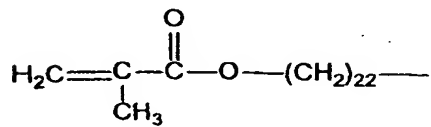
(75)



(76)



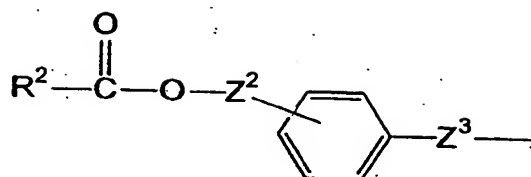
(77)



(78)

【0041】

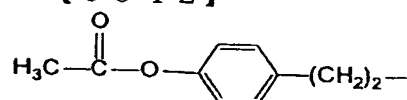
次に、式(6)で示される基について、具体的に述べる。



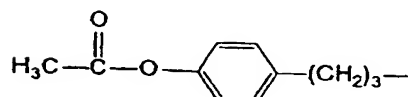
(6)

式(6)の好ましい例は、 R^2 が炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、 Z^2 が単結合または炭素数1~3のアルキレンであり、 Z^3 が炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンであり、その具体的な例は式(79)~(102)である。より好ましくは、 R^2 が炭素数1~17のアルキル及び炭素数2~3のアルケニルからなる群から選択される1つの基であり、 Z^2 が単結合または炭素数1~3のアルキレンであり、 Z^3 が炭素数1~22のアルキレンである。最も好ましくは、 R^2 がメチルであり、 Z^2 が単結合または $-\text{CH}_2-$ であり、 Z^3 が $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、その具体的な例は、式(79)及び(83)である。このアルキレン及びアルケニレンは、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。

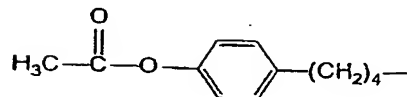
【0042】



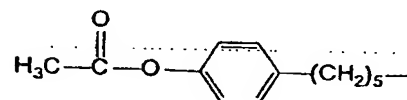
(79)



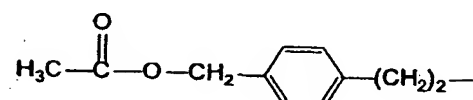
(80)



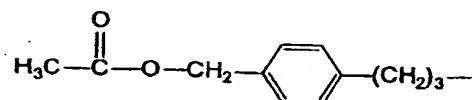
(81)



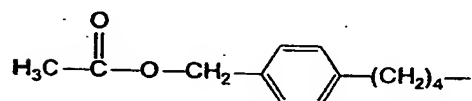
(82)



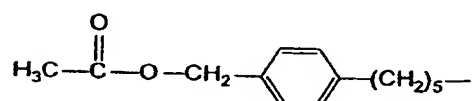
(83)



(84)

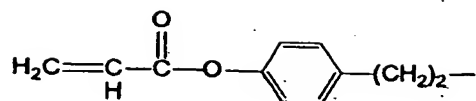


(85)

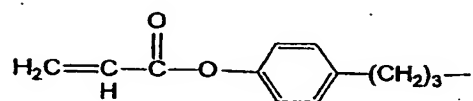


(86)

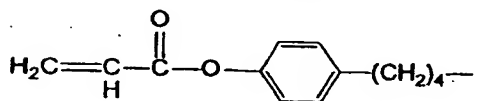
【 0 0 4 3 】



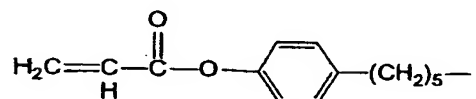
(87)



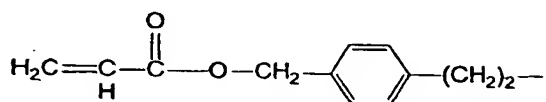
(88)



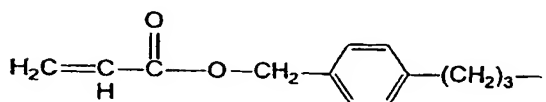
(89)



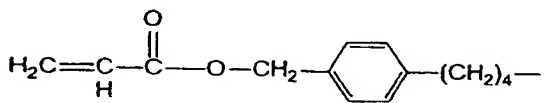
(90)



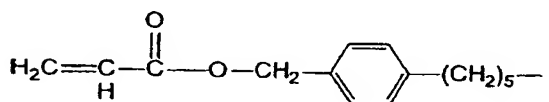
(91)



(92)

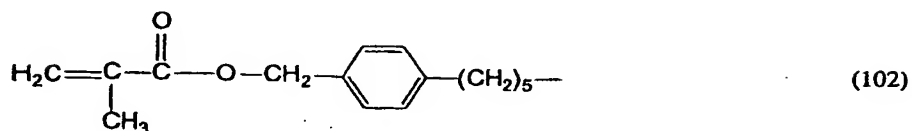
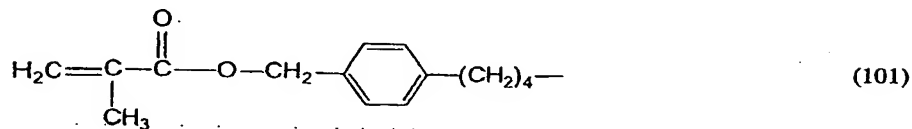
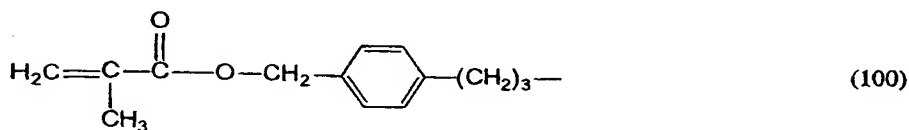
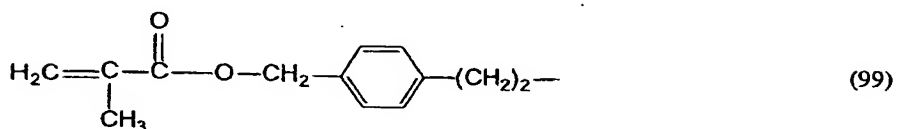
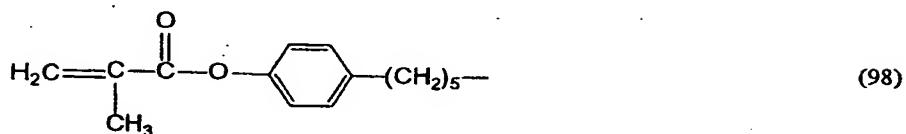
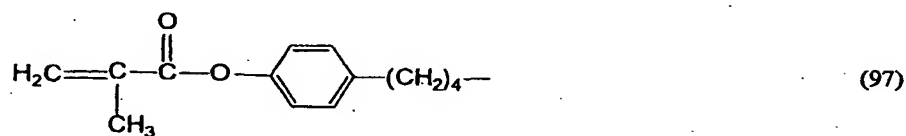
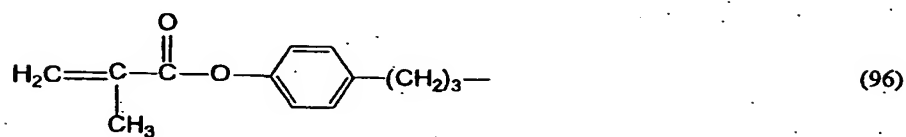
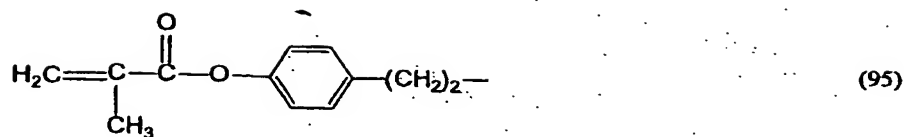


(93)



(94)

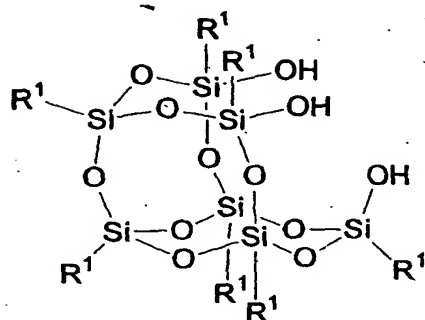
【 0 0 4 4 】



【 0 0 4 5 】

次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。

本発明の式（２）で示される化合物の好ましい原料は、式（７）で示されるシラノール基を有するケイ素化合物（シルセスキオキサン化合物）である。

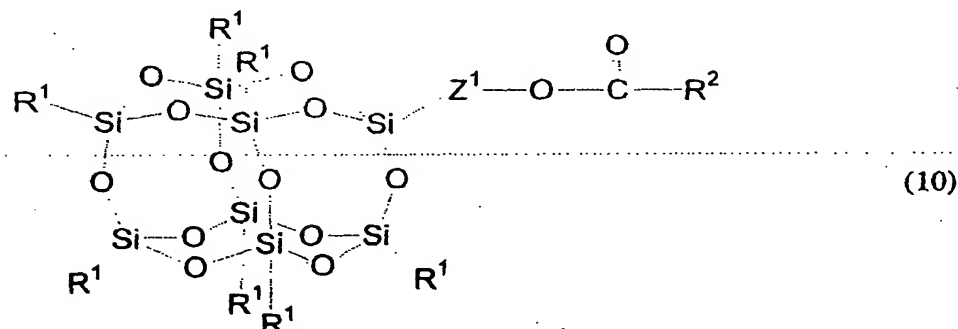


【0046】

式(7)中の R^1 は、式(2)中の R^1 と同一である。このような化合物は、クロロシランを加水分解し、さらに熟成させることで合成することができる。例えば、Frank J. Fieberらは、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶媒中で、室温下または環流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させることにより、式(7)において R^1 がシクロペンチルである化合物を得ている (Organometallics, 10, 2526-(1991)、Chemical European Journal, 3, No. 6, 900-(1997))。シラノール ($Si-OH$) の反応性を利用し、化合物(7)にアシルオキシ基を有するトリクロロシランを反応させることによって、化合物(2)を製造することができる。好ましいアシルオキシ基を有するトリクロロシランは、化合物(8)または化合物(9)である。

【0047】

化合物(7)に化合物(8)を反応させることにより、化合物(10)が得られる。

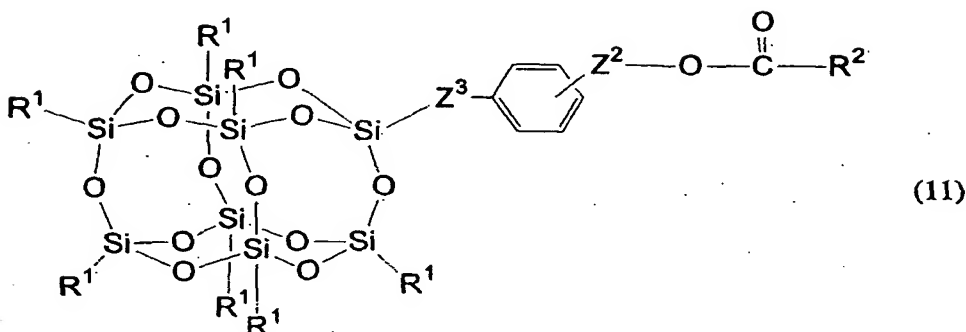
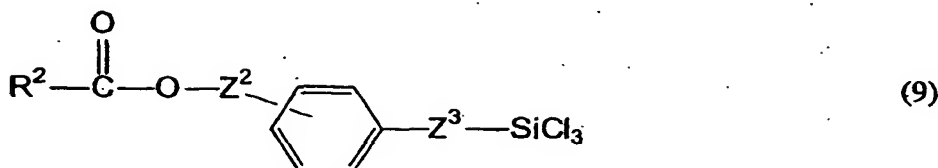


【0048】

化合物(7)を市販品として入手することを考慮すると、式(7)中の R^1 の好ましい例は、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である。但し、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。そして、式(8)及び式(10)中における、その他の記号の意味は前記の通りである。

【0049】

化合物(7)に化合物(9)を反応させることにより、化合物(11)が得られる。



【0050】

式(7)中の R^1 の好ましい例は、前記の通りである。そして、式(9)及び式(11)中における、その他の記号の意味は前記の通りである。 Z^2 の結合位置についても前記の通りである。

【0051】

化合物(7)と化合物(8)または化合物(9)とから化合物(2)を合成するには、“Corner-capping reaction”と称される方法を採用することができる。これは、所謂、求核置換を利用する反応であり、例えば、Macromolecules, 28, 8435- (1995)に記載されている。

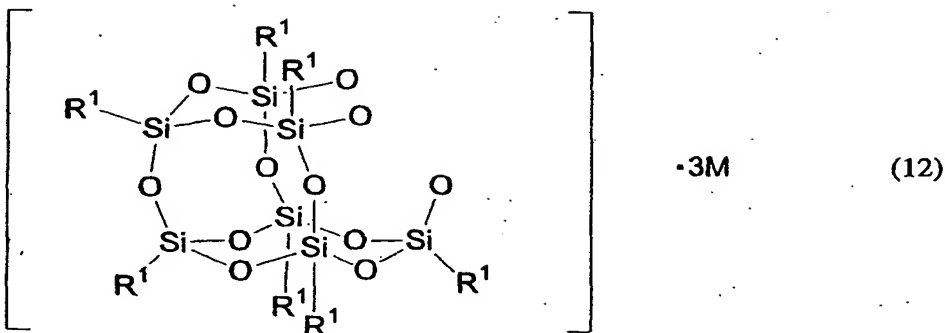
【0052】

この求核置換反応に用いる溶剤の選択条件は、化合物(7)及び化合物(8)または化合物(7)及び化合物(9)と反応しないこと、及び充分脱水されていることである。溶剤の例は、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドなどである。最も好ましい溶剤は、よく脱水されたテトラヒドロフランである。化合物(8)または化合物(9)の好ましい使用量は、化合物(7)の $\text{Si}-\text{OH}$ (シラノール)基の全てに反応させる場合、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基に対する当量比で1~5倍である。そして、この反応時には、シラノールの水素とクロシランの塩素が反応することにより塩化水素が発生するため、この塩化水素を反応系から除去する必要がある。塩化水素を除去する方法に制限はないが、各種の有機塩基を用いることが好ましい。有機塩基としては、副反応を抑制し、目的とする反応が速やかに進行させることができるのであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミン及びテトラメチル尿素が挙げられる。そして有機塩基の最も好ましい例としては、トリエチルアミンである。トリエチルアミンの好ましい使用量は、化合物(7)の $\text{Si}-\text{OH}$ 基に対する当量比で3~5倍である。反応温度は、副反応が併発せず、定量的な求核置換反応を進行させることができる温度である。ただ、原料の仕込み時には、低温条件下、例えば氷浴中で行うことが最も好ましく、その後は室温下で行ってもよい。反応時間は、定量的な求核置換反応が進行するに充分な時間であれば特に制限はなく、通常1~3時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

【0053】

本発明で用いるもう一つの好ましい原料は、式(12)で示されるシルセスキオキサン

化合物である。



化合物(12)は、3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解することにより得られるシルセスキオキサンオリゴマーを、有機溶剤中で1価のアルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を、有機溶剤、水及びアルカリ金属水酸化物の存在下で、加水分解、縮合させることによって得られる。いずれの方法の場合も、短時間、且つ高収率で化合物(12)を製造することができる(例えば、出願番号PCT/JPO2/04776等を参照)。化合物(12)は、化合物(7)のシラノール基よりも高い反応性を示す。従って、この化合物を原料として用いれば、容易かつ高収率でその誘導体を合成することができる。さらに、反応活性基として ONa を有するため、誘導体の合成反応にクロロシラン類を用いても、塩化水素を発生しない。従って、反応操作を容易にすることができ、完全に反応させることが可能である。即ち、化合物(1)は、化合物(12)とアシルオキシ基を有するトリクロロシランとから、容易に得ることができる。

【0054】

化合物(12)を用いる場合も、前記の化合物(8)を反応させて化合物(10)とすることが好ましい。式(12)中の R^1 は式(1)中の R^1 と同一であるが、その好ましい例は式(7)における場合と同様である。式(12)中の M は1価のアルカリ金属原子である。そして、好ましいアルカリ金属はナトリウム、カリウムなどであり、最も好ましい例はナトリウムである。化合物(12)に化合物(8)を反応させて化合物(10)とする反応も、化合物(7)を用いる場合と同様にして実施することができる。化合物(8)の好ましい使用量は、化合物(12)の Si-ONa 基に対する当量比で1~5倍である。この反応においては、塩化水素除去を目的として有機塩基などを使用する必要はない。しかしながら、反応の進行を速やかに行うための触媒的な役割として、有機塩基を用いてもよい。有機塩基としては、副反応を抑制し、目的とする反応が速やかに進行させることができるのであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミン及びテトラメチル尿素が挙げられる。そしてより好ましくはトリエチルアミンである。トリエチルアミンを用いる場合には、化合物(12)中の Si-ONa に対する当量比で3~5倍であることが好ましい。反応に際して用いる溶剤、反応温度及び反応時間については、化合物(7)を用いる反応の場合と同様である。化合物(12)を用いて、前記の化合物(9)を反応させて化合物(11)とする場合も、化合物(8)を反応させて化合物(10)とする場合と同様である。

【0055】

未反応の原料化合物や溶剤(以下、併せて「不純物」と称することがある。)を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持されることによって、目的とする化合物が分解される恐れがある。従って、化合物(10)または化合物(11)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再結晶操作による精製法や有機溶媒による不純物の抽出法の利用が好ましい。化合物(10)を例に、再結晶による精製法を具体的に説明する。この精製法は次のように行われる。まず、化合物(10)及び不純物をともに溶解する溶剤に溶解させる。このときの化合物(10)の好ましい濃度は、1

～15重量%である。次に、上記溶液を濃縮装置、例えばロータリーエバポレータによって、減圧条件下、結晶が析出し始めるまで濃縮する。その後、大気圧に戻し、室温または低温条件下に保持する。その後、フィルター濾過や遠心分離に付することで、不純物を含む溶剤と析出した固体成分とを分離することができる。もちろん不純物を含む溶剤中には、目的とする化合物も含まれるため、上記操作を繰り返し行うことで、化合物(10)の回収率を上げることも可能である。化合物(11)を用いる場合も同様である。

【0056】

再結晶に用いる好ましい溶剤の選択条件は、化合物(10)と反応しないこと、濃縮前の段階において化合物(10)及び不純物を溶解させること、濃縮時において不純物のみを溶解し化合物(10)を効率よく析出させること、比較的低い沸点を有することなどである。このような条件を満足させる好ましい溶剤の例はエステル類や芳香族類である。特に好ましい溶剤は酢酸エチルとトルエンである。そして、さらに精製度をあげるためには、再結晶操作の繰り返し回数を多くすればよい。化合物(11)を用いる場合も溶剤の選択条件は同様である。

【0057】

化合物(10)を例に、有機溶媒による不純物の抽出法を具体的に説明する。この抽出法は次のように行われる。まず、化合物(10)を不純物のみを溶解する有機溶媒に溶解させ、攪拌しながら不純物のみを抽出し、その後フィルター濾過または遠心分離により、固-液を分離し、化合物(10)を得る方法である。化合物(10)を溶解せず、不純物のみを溶解する有機溶媒であれば特に制限はないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素類が好ましい。抽出時間は、不純物が効率的に除去できるのであれば特に制限はないが、1～5時間の範囲であることが好ましい。抽出温度は、不純物が効率的に除去できるのであれば特に制限はないが、10～150℃の範囲が好ましく、より好ましくは10～50℃であり、最も好ましくは10～40℃である。そして、さらに精製度をあげるためには、有機溶媒による不純物の抽出操作の繰り返し回数を多くすればよい。

【0058】

次に、化合物(2)を酸触媒または塩基性触媒の存在下、加水分解またはエステル交換反応を行うことにより、化合物(1)を合成する方法について説明する。酸触媒または塩基性触媒の存在下におけるエステルの加水分解またはエステル交換反応は、Protection of the Hydroxyl Group, Including 1, 2- and 1, 3-Diols. In PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS, 3rd Ed.; T. W. Greene and P. G. M. Wuts Eds.; John Wiley & Sons, Inc. Canada, 1999; pp 150-157に記載の方法を採用することができる。前記文献のpp 712-713には、酸性及び塩基性領域のいずれにおいても反応を行えることが記載されている。

【0059】

化合物(2)を用いたエステル交換反応または加水分解反応時において、化合物(2)が均一に溶解する条件、または反応の進行とともに目的とする化合物(1)が溶解する条件が好ましい。具体的には、化合物(10)または化合物(11)を用いたエステル交換反応または加水分解反応時において、化合物(2)が均一に溶解する条件、または反応の進行とともに、それぞれの化合物から合成される水酸基含有シルセスキオキサン化合物が均一に溶解する条件がさらに好ましい。従って、上記の反応に用いる溶媒としては、効率良く反応を進行させることが可能であれば特に制限はないが、各種のアルコール類が好ましく、メタノール、エタノールがより好ましく、メタノールが最も好ましい。

【0060】

エステル交換反応または加水分解反応時において、これらの反応を阻害せずに、化合物(2)を溶解できる、調整剤を併用することが好ましい。この調整剤は溶媒であり、具体的には、ハイドロクロロフルオロカーボン系溶剤(HCFC-141b、HCFC-225)、ハイドロフルオロカーボン(HFCs)系溶剤(炭素数2～4、5及び6以上のHFCs)、パーフルオロカーボン系溶剤(パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン

）、脂環式ハイドロフルオロカーボン系溶剤（フルオロシクロペンタン、フルオロシクロブタン）、酸素含有フッ素系溶剤（フルオロエーテル、フルオロポリエーテル、フルオロケトン、フルオロアルコール）、クロロホルム、メチレンクロライドまたはオルトジクロロベンゼンなどが例示できる。なお、調整剤はこれらに限定されるものではない。

【0061】

溶媒に調整剤を併用する場合の調整剤とアルコール類との混合比は、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、クロロホルム／メタノール混合溶媒系を例に挙げるとクロロホルム／メタノール（容量比）で1／1、2／3及び3／2であることが好ましく、最も好ましくは1／1である。

【0062】

反応温度については、副反応が併発せず、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、0～100℃の範囲が好ましく、最も好ましくは20～40℃の範囲である。反応時間については、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、通常24～100時間の範囲であれば、目的のケイ素化合物を得ることができる。

【0063】

本発明に用いられる酸性触媒または塩基性触媒は、定量的なエステル交換または加水分解反応が進行すれば特に制限はないが、クエン酸の一水和物、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、青酸カリウム、グアニジン、アンモニア、BF₃、HBF₄、p-トルエンスルホン酸、塩酸及び硫酸などが例示でき、なかでも硫酸が最も好ましく利用できる。反応に使用される溶媒中の触媒の含有量は特に制限はないが、クロロホルム／メタノール／硫酸混合溶媒系を例に挙げると、溶媒量に対して硫酸含有量は、0.1～5重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1～1.0重量%の範囲であり、最も好ましくは0.1～0.5重量%の範囲である。

【0064】

従って、化合物（10）または化合物（11）から水酸基含有シルセスキオキサンを製造する方法として、クロロホルム／メタノール／硫酸混合溶媒系によるエステル交換反応が最も好ましいが、これに限定されるものではない。こうして得られた水酸基含有シルセスキオキサン化合物は、前記の再結晶操作による精製法や有機溶媒による不純物の抽出法の利用により精製される。

【実施例】

【0065】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0066】

実施例で用いる記号の意味は次の通りである。

Ph：フェニル

Ch：シクロヘキシル

Cp：シクロペンチル

Et：エチル

iBu：イソブチル

iOc：イソオクチル

TFPPr：トリフルオロプロピル

TDFOc：トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル

TMS：トリメチルシリル

Mn：数平均分子量

Mw：重量平均分子量

【0067】

実施例1

＜ポリフェニルシルセスキオキサン（化合物A）の合成＞

攪拌機、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を取り付けた内容積2リットルのセパラブル4つ口フラスコに、氷水(640.7g)及びトルエン(200g)を仕込み、攪拌しながらフラスコ内を0℃に冷却した。次に、フェニルトリクロロシラン(211.5g)とモレキュラシープスで1昼夜乾燥したトルエン(130g)との混合溶液を、フラスコ内の温度が2℃を超えないようにしながら1時間掛けて滴下した。その後、室温で30分間攪拌してから純水で水洗し、減圧下でトルエンを留去して、固体状の化合物A(120.7g)を得た。化合物Aの重量平均分子量は約3100であった。

【0068】

＜ナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物(化合物B)の合成＞

還流冷却器、温度計を取り付けた500mlの4つ口フラスコに、上記で得られた化合物A(12.9g)、モレキュラシープスで1昼夜乾燥したテトラヒドロフラン(250ml)及び水酸化ナトリウム(4.0g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、67℃に加熱して還流状態にした。約4時間後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま1時間還流を続けて反応を終了させた。析出した固体をテトラヒドロフランで洗浄し、濾過によりテトラヒドロフランを分離した後、真空乾燥して化合物B(10.1g)を得た。

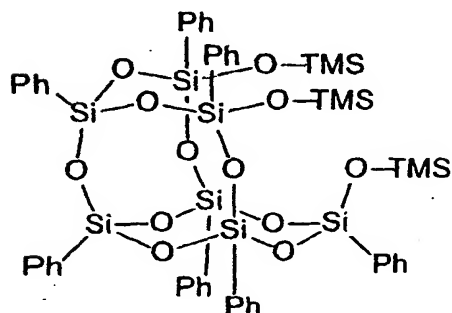
【0069】

実施例2

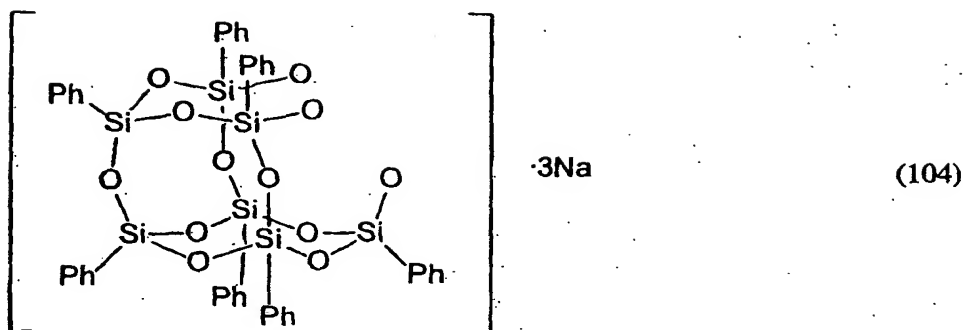
＜化合物Bへのトリメチルシリル基の導入(化合物C)＞

還流冷却器を取り付けた200mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物B(2.0g)、トルエン(100g)、トリエチルアミン(1.7g)及びトリメチルクロロシラン(1.4g)を投入し、室温において2時間、マグネチックスターラーで攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥して化合物C(2.1g)を得た。

化合物Cについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質量分析、X線結晶構造解析及びIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ チャート及び $^{13}\text{C-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基を示唆する11.547ppm、フェニル基を有しT構造を示唆する-77.574ppm、-78.137ppm、-78.424ppm(いずれもテトラメチルシランを基準)のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式(103)に示す構造体の理論分子量と一致した。X線結晶構造解析による結晶構造解析の結果から、式(103)に示す構造体であることが確認された。IR分析スペクトルの測定結果から、1430, 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960~1760 cm^{-1} に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm^{-1} にSi-O-Siの伸縮振動、1250 cm^{-1} にSi-CH₃の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物(化合物C)が式(103)で示される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物(化合物B)は式(104)で示される構造を有していることが分かった。なお、T構造はSi原子に3個の酸素原子が結合している構造のことである。



(103)



【0070】

実施例3

＜フェニルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）の合成＞

還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラスコに、フェニルトリメトキシシラン（9.9 g）、水酸化ナトリウム（10 g）及び2-プロパノール（500 ml）を仕込み攪拌子を投入した。室温にてマグネチックスターラーで攪拌しながら滴下漏斗より脱イオン水11 gを約2分間で滴下し、その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにて加熱した。還流が開始してから1.5時間攪拌を継続し反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体は孔径0.1マイクロメートルのメンブランフィルターを具備した加圧濾過器により濾過した。次いで得られた固体を2-プロパノールで1回洗浄し、減圧乾燥機にて70℃、4時間乾燥を行い、白色固体の化合物B（66 g）を得た。

【0071】

実施例4

＜フェニルトリメトキシシランを原料として得られた化合物Bへのトリメチルシリル基の導入（化合物C）＞

滴下漏斗、還流冷却器及び温度計を取り付けた内容積50ミリリットルの4つ口フラスコに、攪拌子、実施例3で得られた化合物B（1.2 g）、テトラヒドロフラン（12 g）、トリエチルアミン（1.8 g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で滴下漏斗よりクロロトリメチルシラン（2.3 g）を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌を継続し反応を完結させた。ついで純水10 g投入し、生成した塩化ナトリウム及び未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離し、得られた有機相を脱イオン水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して白色固体の化合物C（1.2 g）を得た。

化合物Cについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質量分析、X線結晶構造解析及びIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ チャート及び $^{13}\text{C-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基を示唆する11.547 ppm、フェニル基を有した構造を示唆する-77.574 ppm、-78.137 ppm、-78.424 ppm（いずれもテトラメチルシランを基準）のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は前記式（103）に示す構造体の理論分子量と一致した。X線結晶構造解析による結晶構造解析の結果から、前記式（103）に示す構造体であることが確認された。IR分析スペクトルの測定結果から、1430、1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960~17

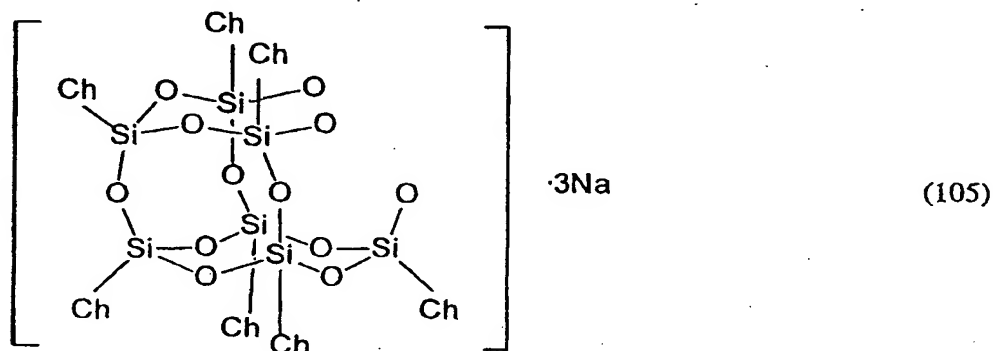
60 cm⁻¹に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm⁻¹にSi-O-Siの伸縮振動、1250 cm⁻¹にSi-CH₃の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物（化合物C）が前記式（103）で表される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）は前記式（104）で表される構造を有していることが分かった。なお、T構造はSi原子に3個の酸素原子が結合している構造のことである。

【0072】

実施例5

＜シクロヘキシルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有シクロヘキシルシルセスキオキサン化合物の合成＞

フェニルトリメトキシシランの代わりにシクロヘキシルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例3と同様の操作を行うことにより、式（105）で示されるナトリウム含有シクロヘキシルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

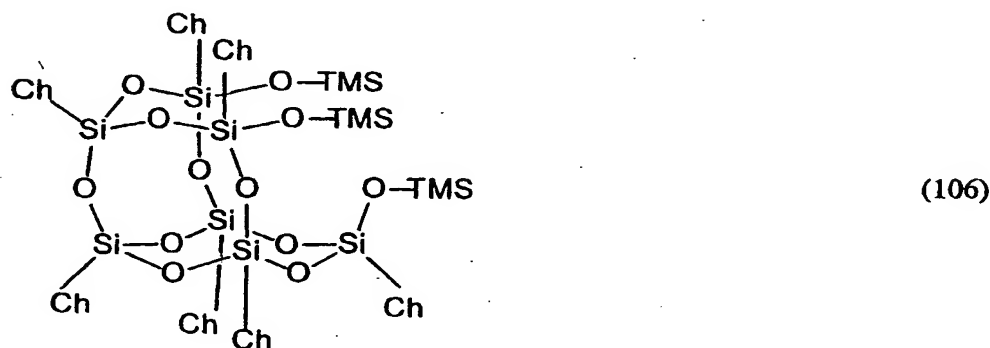


【0073】

実施例6

＜化合物（105）へのトリメチルシリル基の導入＞

化合物（104）の代わりに化合物（105）を用いる以外は、実施例4と同様の操作を行うことにより、式（106）で示されるトリメチルシリル基含有シクロヘキシルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例4と同様の操作により化合物（106）の構造解析を行うことで、前記化合物（105）の生成を確認することができる。



【0074】

実施例7

＜シクロペンチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有シクロペンチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン(19.0g)、THF(100ml)、水酸化ナトリウム(1.7g)及び脱イオン水(2.3g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから10時間攪拌を続けて、反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体を濾過、真空乾燥して粉末状固体の化合物(4.2g)を得た。

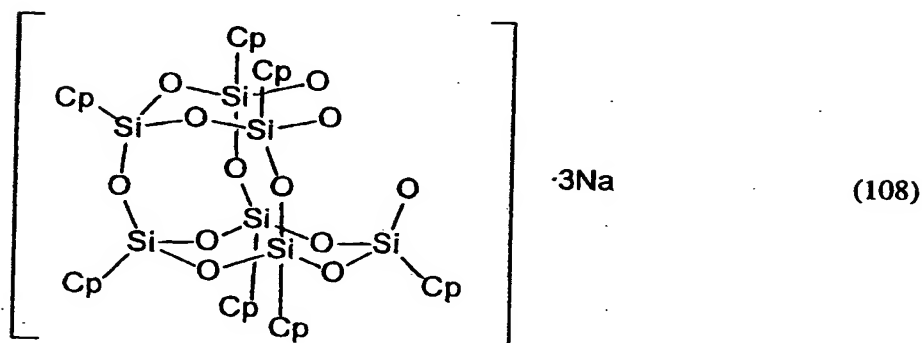
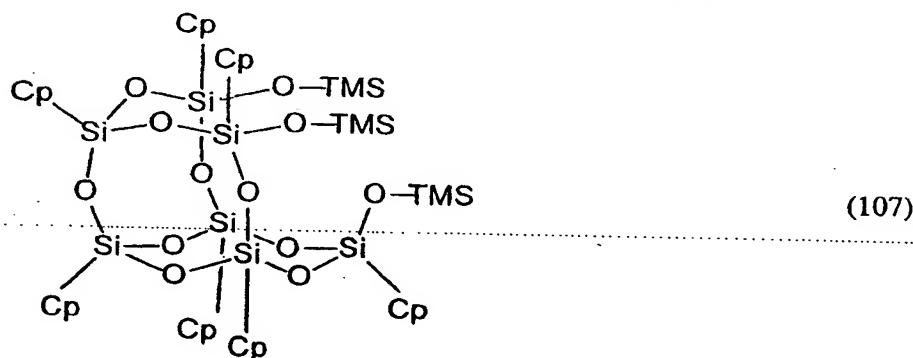
【0075】

実施例8

<トリメチルシリル基の導入>

環流冷却器を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに、実施例7で得られた化合物(1.0g)、THF(30ml)、トリエチルアミン(0.5g)及びトリメチルクロロシラン(0.7g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例4の構造確認における場合と同様に処理して、粉末状固体の化合物(0.9g)を得た。

得られた化合物を、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 及びX線結晶構造解析により分析した。 $^1\text{H-NMR}$ から、シクロペンチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基を示唆する8.43 ppm、シクロペンチル基を有しT構造を示唆する-66.37 ppm、-67.97 ppm、-67.99 ppmの3種類のピークが確認された。-67.97 ppm、-67.99 ppmのピーク強度の和と、-66.37 ppmのピーク強度の比は6:1であった。これらの結果とX線結晶構造解析による結晶構造とから、分析の対象である粉末状固体の化合物は式(107)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例7で得られた化合物は、式(108)で示される構造を有すると示唆された。

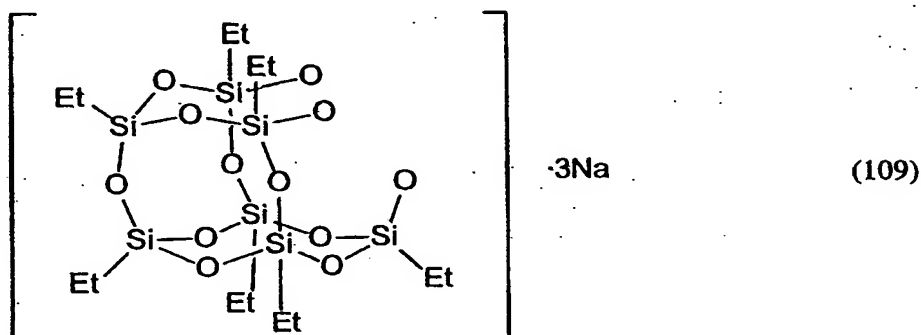


【0076】

実施例9

＜エチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有エチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

フェニルトリメトキシシランの代わりにエチルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行うことにより、式 (109) で示されるナトリウム含有エチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

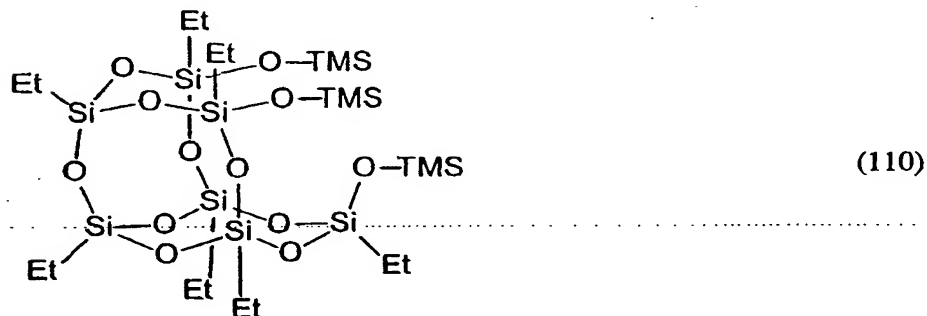


【0077】

実施例 10

＜化合物 (109) へのトリメチルシリル基の導入＞

化合物 (104) の代わりに化合物 (109) を用いる以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより、式 (110) で示されるトリメチルシリル基含有エチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 4 と同様の操作により化合物 (110) の構造解析を行うことで、前記化合物 (109) の生成を確認することができる。



【0078】

実施例 1.1

＜イソブチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有イソブチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、イソブチルトリメトキシシラン (18.7 g)、THF (100 ml)、水酸化ナトリウム (1.8 g) 及び脱イオン水 (2.4 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから 10 時間攪拌を続けて、反応を終了させた。定圧下で固体が析出するまで反応液を濃縮した後、得られた濃縮液を室温で 1 晩静置して、固体を完全に析出させた。これを濾過し、真空乾燥して粉末状固体の化合物 (5.1 g) を得た。

【0079】

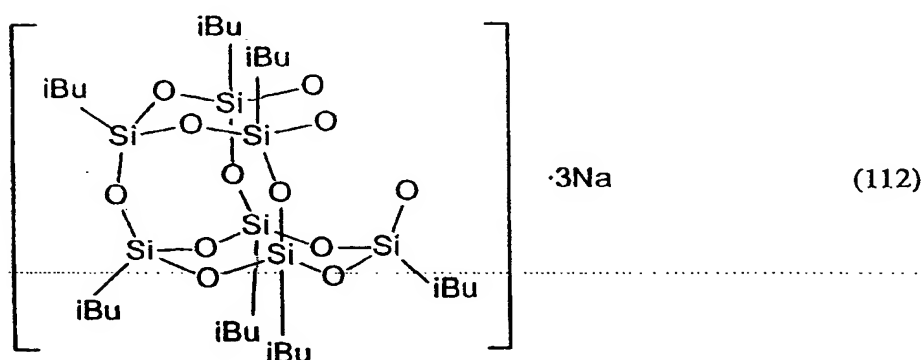
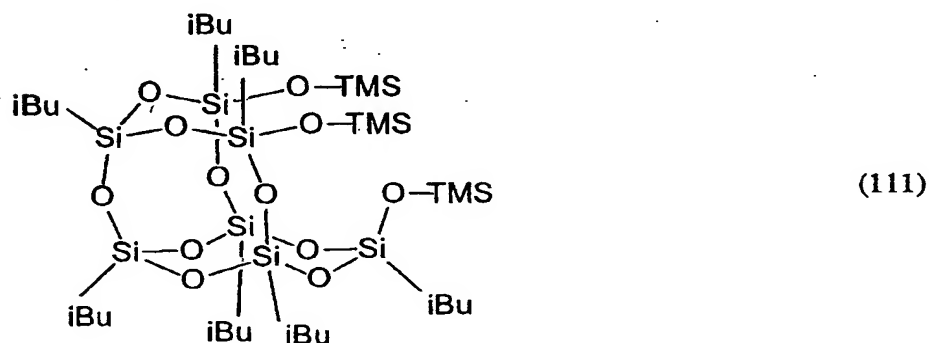
実施例 1.2

＜トリメチルシリル基の導入＞

還流冷却器を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 1.1 で得られた

粉末状固体の化合物 (1.0 g)、THF (20 ml)、トリエチルアミン (0.5 g) 及びトリメチルクロシラン (0.8 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例4の構造確認における場合と同様に処理して、粉末状固体の化合物 (0.9 g) を得た。

上記の粉末状固体について、 ^1H -NMR及び ^{29}Si -NMRにより構造解析を行った。 ^1H -NMRチャートから、イソブチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRから、トリメチルシリル基を示唆する8.72 ppm、イソブチル基を有しT構造を示唆する-67.38 ppm、-68.01 ppm、-68.37 ppmのピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。これらの結果から、分析の対象である粉末状固体の化合物は、式(111)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例11で得られた化合物は、式(112)で示される構造を有すると示唆された。

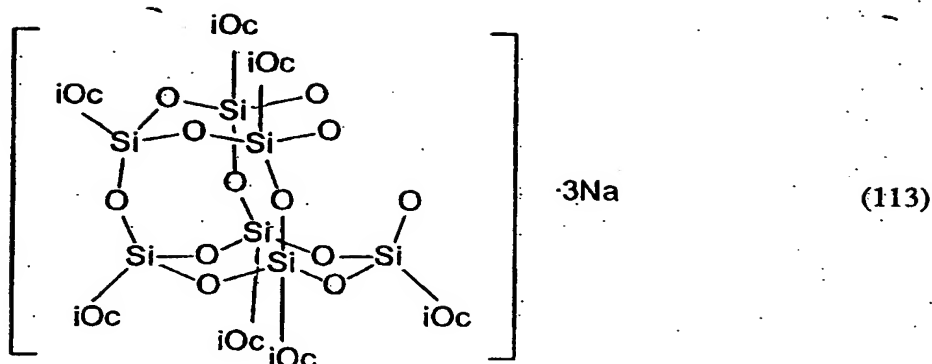


【0080】

実施例13

＜イソオクチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有イソオクチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

フェニルトリメトキシシランの代わりにイソオクチルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例3と同様の操作を行うことにより、式(113)で示されるナトリウム含有イソオクチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

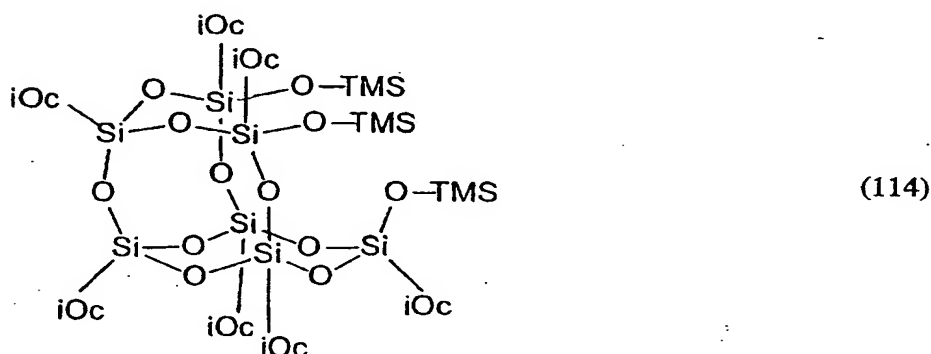


【0081】

実施例 1 4

<化合物 (113) へのトリメチルシリル基の導入>

化合物 (104) の代わりに化合物 (113) を用いる以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより、式 (114) で示されるトリメチルシリル基含有イソオクチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 4 と同様の操作により化合物 (114) の構造解析を行うことで、前記化合物 (113) の生成を確認することができる。



【0082】

実施例 1 5

<トリフルオロプロピルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有トリフルオロプロピルシルセスキオキサン化合物の合成>

還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を取り付けた内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (100 g)、THF (500 ml)、脱イオン水 (10.5 g) 及び水酸化ナトリウム (7.9 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温から THF が還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から 5 時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で 1 晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径 0.5 μm のメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。次いで、得られた固形物を THF で 1 回洗浄し、減圧乾燥機にて 80℃、3 時間乾燥を行い、74 g の無色粉末状の固形物を得た。

【0083】

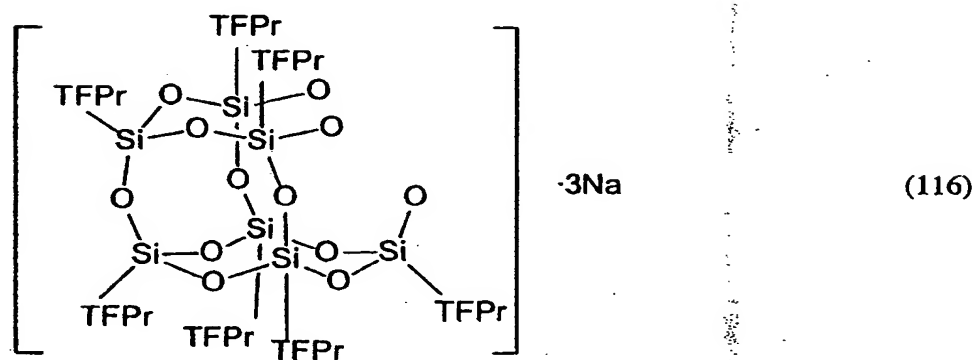
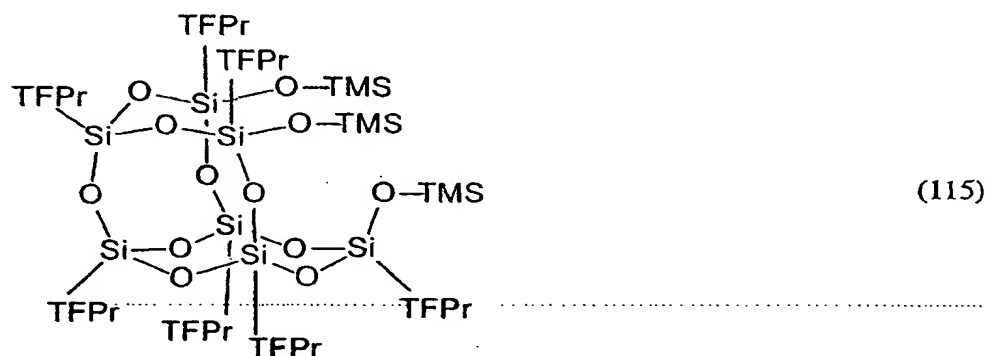
実施例 1 6

<トリメチルシリル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器及び温度計を取り付けた内容積 50 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 15 で得られた無色粉末状の固形物 (1.0 g)、THF (10 g) 及びトリエチルアミン (1.0 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌

しながら、室温でクロロトリメチルシラン（3.3 g）を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で、さらに3時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで純水10 g投入し生成した塩化ナトリウム及び未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離し、得られた有機相を脱イオン水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して白色固体の化合物（0.9 g）を得た。

得られた白色粉末状の固形物について、GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ により構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固形物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1570であり、純度98重量%であることが確認された。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、トリフルオロプロピル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ チャートから、トリフルオロプロピル基を有しT構造を示唆するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基を示唆するピークが12.11 ppmに1つ存在することが確認された。 $^{13}\text{C-NMR}$ チャートでも131~123 ppm、28~27 ppm、6~5 ppmにトリフルオロプロピル基を示唆するピークが存在し、1.4 ppmにトリメチルシリル基を示唆するピークが存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式(115)に示す構造体の理論分子量と一致した。X線構造解析による結晶構造解析の結果から、式(115)に示す構造体であることが確認された。これらの結果は、構造解析の対象である無色粉末状の固形物が式(115)の構造を有することを示している。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(116)の構造であると判断される。



【0084】

実施例 17

<化合物(104)を原料としたアセトキシエチルヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成>

還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた500mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物(104) 10g及びテトラヒドロフラン(200ml)を導入した。次いで化合物(104)/テトラヒドロフラン溶液にアセトキシエチルトリクロロシラン(3.3g、化合物(104)に対して1.5当量)を速やかに加え、室温下で2時間攪拌させた。その後、反応液をヘキサン(1000g)に投入した。析出した固体成分を吸引濾過により回収し、トルエン(90g)に再溶解させた後、水(330ml)により有機層を洗浄した。水洗を3回行った後、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウム(5g)にて乾燥を行った。次いでフィルター濾過による固-液分離を行った。その後、有機層を濃縮して得られた固体成分にエタノール(90g)を加え、室温条件下、攪拌に付した。さらに加圧濾過装置を用いて、固-液分離を行なった後、得られた固体成分を減圧乾燥(80℃、3時間)し、無色の固体を得た(6.88g、収率:65.9%)。

得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 ^1H -、 ^{13}C -及び ^{29}Si -NMRの結果から、得られた無色の固体が式(117)で示される構造を有していることがわかった。

【0085】

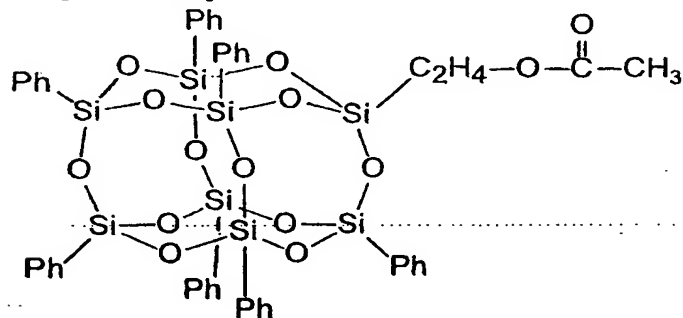
IR (KBr法) : $\nu = 1740$ (C=O), 1430 (Si-Ph), 1240 (C-O), $1135\sim 1090$ (Si-Ph), $1090\sim 1000$ (Si-O-Si) cm^{-1}

^1H NMR (400MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): $7.82\sim 7.72$, $7.46\sim 7.31$ (m, 35H, Ph-Si), $4.32\sim 4.28$ (t, 2H, -O-CH₂-), 1.84 (s, 3H, CH₃-(C=O)-), $1.37\sim 1.33$ (t, 2H, -CH₂-Si)

^{13}C NMR (100MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): 171.15 (C=O), $134.4\sim 134.3$, $131.1\sim 131.0$, 130.2 , 128.12 (Ph-Si), 60.6 (-O-CH₂-), 20.8 (CH₃-(C=O)-), 13.2 (-CH₂-Si)

^{29}Si NMR (79MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): -67.97 (-CH₂-SiO_{1.5}), -78.36 , -78.67 (Ph-SiO_{1.5})

【0086】



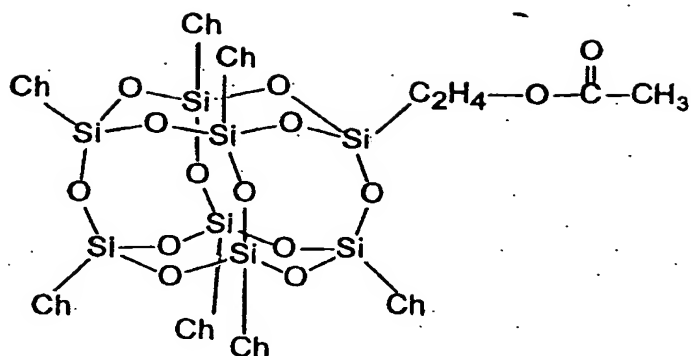
(117)

【0087】

実施例18

<化合物(105)を原料としたアセトキシエチルーヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(104)の代わりに実施例5で得られる化合物(105)を用いる以外は、実施例17と同様の操作を行うことにより、式(118)で示される化合物を得ることができる。



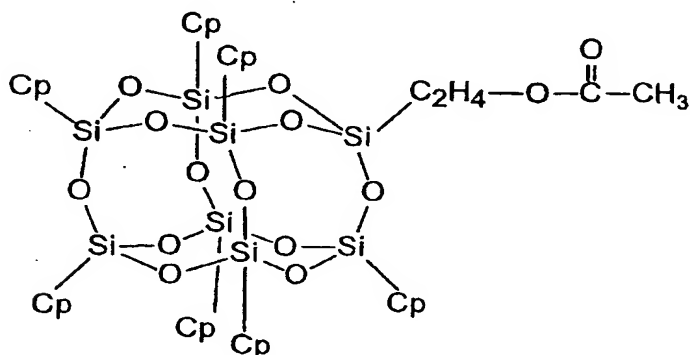
(118)

【 0 0 8 8 】

実施例 1 9

＜化合物（1 0 8）を原料としたアセトキシエチル－ヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物（1 0 4）の代わりに実施例 7 で得られる化合物（1 0 8）を用いる以外は、実施例 1 7 と同様の操作を行うことにより、式（1 1 9）で示される化合物を得ることができる。



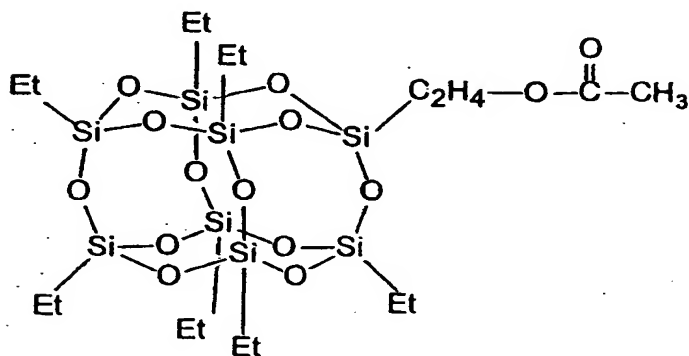
(119)

【 0 0 8 9 】

実施例 2 0

＜化合物（1 0 9）を原料としたアセトキシエチル－ヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物（1 0 4）の代わりに実施例 9 で得られる化合物（1 0 9）を用いる以外は、実施例 1 7 と同様の操作を行うことにより、式（1 2 0）で示される化合物を得ることができる。



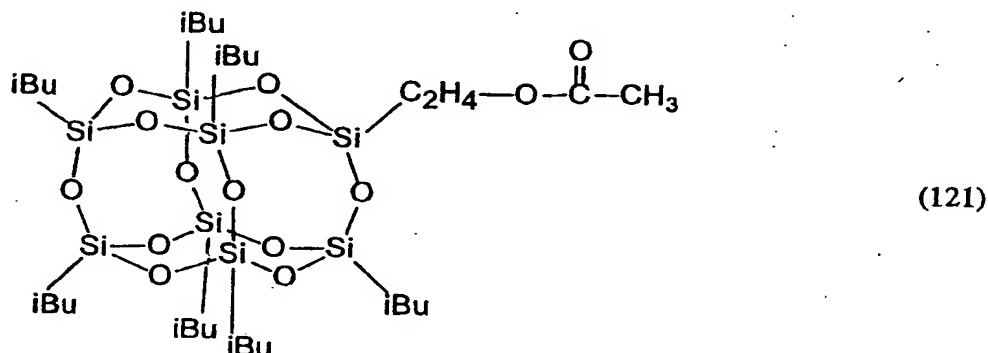
(120)

【 0 0 9 0 】

実施例 2 1

<化合物 (1 1 2) を原料としたアセトキシエチルヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (1 0 4) の代わりに実施例 1 1 で得られる化合物 (1 1 2) を用いる以外は、実施例 1 7 と同様の操作を行うことにより、式 (1 2 1) で示される化合物を得ることができる。

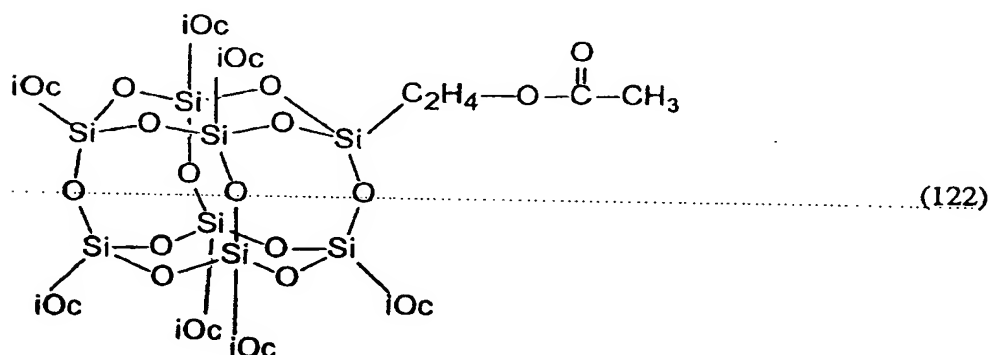


【 0 0 9 1 】

実施例 2 2

<化合物 (1 1 3) を原料としたアセトキシエチルヘプタイソオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (1 0 4) の代わりに実施例 1 3 で得られる化合物 (1 1 3) を用いる以外は、実施例 1 7 と同様の操作を行うことにより、式 (1 2 2) で示される化合物を得ることができる。



【 0 0 9 2 】

実施例 2 3

<化合物 (1 1 6) を原料としたアセトキシエチルヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサンの合成>

還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた 500 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 1 5 で得られた化合物 (1 1 6) 22.71 g 及びテトラヒドロフラン (40.0 g) を導入した。次いで化合物 (1 0 4) / テトラヒドロフラン溶液にアセトキシエチルトリクロロシラン (3.21 g、化合物 (1 0 4) に対して 1.6 当量) を速やかに加え、室温下で 4 時間攪拌させた。その後、フィルター濾過による固-液分離を行った後、ロータリーエバポレータを用いて濾液を濃縮した。濃縮物にメタノール (100 ml) を加え、フィルター濾過により固-液分離を行った。さらに得られた固体成分にテトラヒドロフラン (200 ml) を加え、無水硫酸マグネシウム (5 g) にて乾燥を行った。次いでフィルター濾過による固-液分離を行った。その後、有機層を濃縮して得られた固体成分にメタノール (

100 g) を加え、室温条件下、攪拌に付した。さらにフィルター濾過により固-液分離を行なった後、得られた固体成分を減圧乾燥 (75℃、5時間) し、無色の固体を得た (12.2 g、収率: 51.6%)。

得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 ^1H -、 ^{13}C -及び ^{29}Si -NMRの結果から、得られた無色の固体が式(123)で示される構造を有していることがわかった。

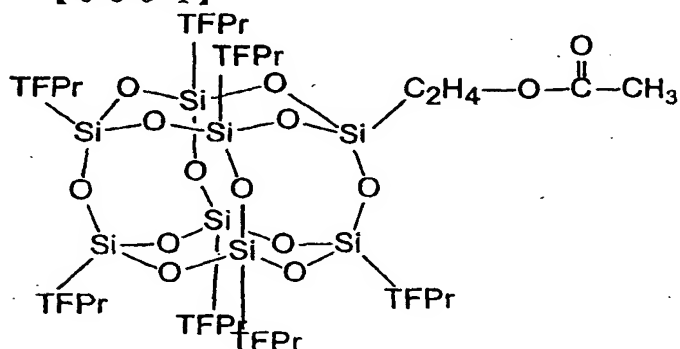
【0093】

^1H NMR (400MHz, TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 4.18 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.14 (m, 14H, $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$), 2.04 (s, 3H, $\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-$), 1.19 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 0.95 (m, 14H, $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$)

^{13}C NMR (100MHz, TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 171.11 (C=O), 131.41, 128.68, 125.92, 123.20 ($-\text{CF}_3$), 60.01 ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 28.17, 27.85, 27.55, 27.25 ($-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$), 20.92 ($\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-$), 12.81 ($-\text{CH}_2-\text{Si}$), 4.03 ($\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$)

^{29}Si NMR (79MHz, TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): -68.66 ($-\text{CH}_2-\text{SiO}_{1.5}$), -67.62, -67.72 ($\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiO}_{1.5}$)

【0094】



(123)

【0095】

実施例 24

<化合物(124)を原料としたアセトキシエチル-ヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成>

滴下ロート、還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた500mlの4つ口フラスコに、氷浴中、式(124)で示される化合物(10g、トリシラノールフェニルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)、トリエチルアミン(4.24g、シラノールに対して1.3当量)及びテトラヒドロフラン(200ml)を導入した。次いで化合物(124)/テトラヒドロフラン溶液にアセトキシエチルトリクロロシラン(3.32g、化合物(124)に対して1.5当量)を速やかに加え、室温下で2時間攪拌させた。その後、反応液をヘキサン(1000g)に投入した。析出した固体成分を吸引濾過により回収し、トルエン(90g)に再溶解させた後、水(330ml)により有機層を洗浄した。水洗を3回行った後、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウム(5g)にて乾燥を行った。次いでフィルター濾過による固-液分離を行った。その後、得られた固体成分にエタノール(90g)を加え、室温条件下、攪拌した。さらに加圧濾過装置を用いて、固-液分離を行なった後、得られた固体成分を減圧乾燥(80℃、3時間)し、無色の固体を得た(5.25g、収率: 47.0%)。

得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 ^1H -、 ^{13}C -及び ^{29}Si -NMRの結果から、得られた無色の固体が式(117)で示される構造を有していることがわかった。

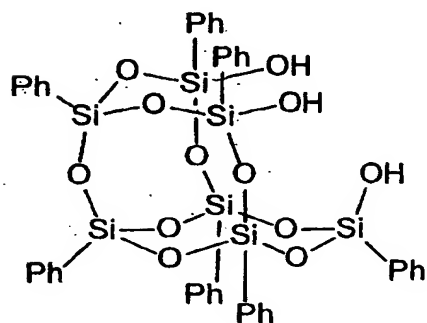
【0096】

IR (KBr法): $\nu = 1740$ (C=O), 1430 (Si-Ph), 1240 (C-O), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1000 (Si-O-Si) cm^{-1}

^1H NMR (400MHz, TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 7.82~7.72, 7.46~7.31 (m, 35H, Ph-Si), 4.32~4.28 (t, 2H, -O-CH₂-), 1.84 (s, 3H, CH₃-(C=O)-), 1.37~1.33 (t, 2H, -CH₂-Si)

^{13}C NMR (100MHz, TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 171.15 (C=O), 134.4~134.3, 131.1~131.0, 130.2, 128.12 (Ph-Si), 60.6 (-O-CH₂-), 20.8 (CH₃-(C=O)-), 13.2 (-CH₂-Si)

^{29}Si NMR (79MHz, TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): -67.97 (-CH₂-SiO_{1.5}), -78.36, -78.67 (Ph-SiO_{1.5})



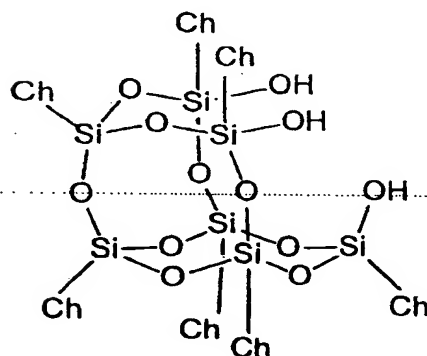
(124)

【0097】

実施例 25

<化合物 (125) を原料としたアセトキシエチルヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (124) の代わりに式 (125) で示される化合物 (トリシラノールシクロヘキシル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を用いる以外は、実施例 24 と同様の操作を行うことにより、実施例 18 に記載の化合物 (118) を得ることができる。



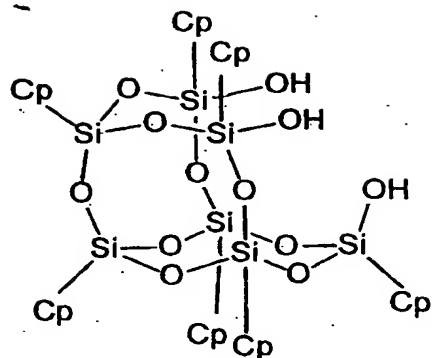
(125)

【0098】

実施例 26

<化合物 (126) を原料としたアセトキシエチルヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (124) の代わりに式 (126) で示される化合物 (トリシラノールシクロペンチル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を用いる以外は、実施例 24 と同様の操作を行うことにより、実施例 19 に記載の化合物 (119) を得ることができる。



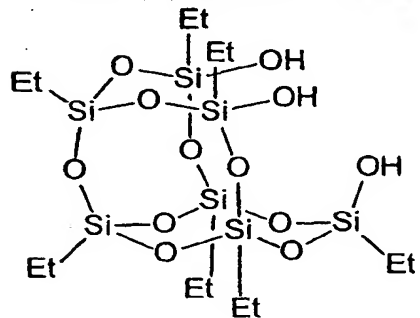
(126)

【0099】

実施例 27

＜化合物 (127) を原料としたアセトキシエチルヘプタエチルオクタシルセスキオキサン合成＞

化合物 (124) の代わりに式 (127) で示される化合物 (トリシラノールエチル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を用いる以外は、実施例 24 と同様の操作を行うことにより、実施例 20 に記載の化合物 (120) を得ることができる。



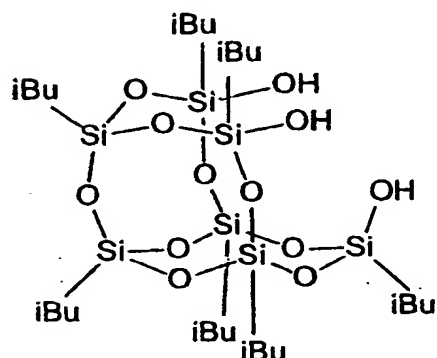
(127)

【0100】

実施例 28

＜化合物 (128) を原料としたアセトキシエチルヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (124) の代わりに式 (128) で示される化合物 (トリシラノールイソブチル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を用いる以外は、実施例 24 と同様の操作を行うことにより、実施例 21 に記載の化合物 (121) を得ることができる。



(128)

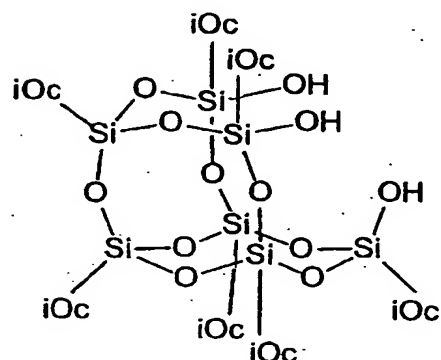
【0101】

実施例 29

＜化合物 (129) を原料としたアセトキシエチルヘプタイソオクチルオクタシルセス

キオキサン合成

化合物(124)の代わりに式(129)で示される化合物(トリシラノールイソオクチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例24と同様の操作を行うことにより、実施例22に記載の化合物(122)を得ることができる。



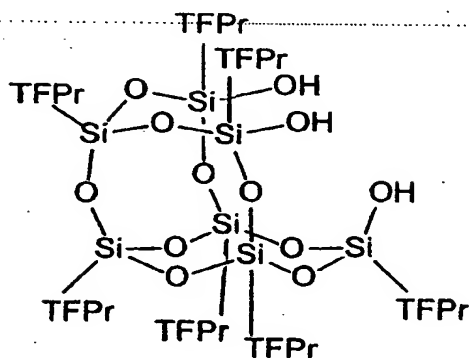
(129)

【0102】

実施例30

＜化合物(116)を原料としたシラノール含有ヘプタトリフルオロプロピルシルセスキオキサン化合物の合成＞

滴下ロート、還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた300mlの4つ口フラスコを氷浴中に設置した。この4つ口フラスコに実施例15で得られた化合物(116)5gを入れ、酢酸ブチル(50g)に溶解させた後、酢酸(0.5g)を滴下した。氷浴のまま1時間攪拌した。室温に戻した後、反応液を脱イオン水(100ml)にて洗浄(3回)した。ロータリーエバポレータを用いて溶媒を留去し、そのまま減圧乾燥(50℃、1時間)を行なって、粘ちよう性の液体を得た(4.3g)。得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを示し、不純物等の存在は確認されなかった。さらにIRを用いて解析した結果、化合物(116)では観測されなかったシラノール基の存在を示唆する吸収(3400cm⁻¹付近)を確認した。従って、得られた化合物は式(130)で示される構造を有することが示唆された。



(130)

【0103】

＜化合物(130)を原料としたアセトキシエチルヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサンの合成＞

上記の化合物(130)を出発原料とし、前記実施例24～29に記載の方法に準じて、トリエチルアミンの存在下アセトキシエチルトリクロロシランを反応させることで、化合物(123)を誘導することができる。

【0104】

実施例31

<化合物(104)を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタフェニルオクタシルセスキオキサン原料の合成>

還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた500mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物(104) 10g、トリエチルアミン(1.5g)及びテトラヒドロフラン(200ml)を導入した。次いで化合物(104)/トリエチルアミン/テトラヒドロフラン溶液にアセトキシプロピルトリクロロシラン(3.5g、化合物(104)に対して1.5当量)を速やかに加え、室温下で2時間攪拌させた。その後、反応液をヘキサン(1000g)に投入した。析出した固体成分を吸引濾過により回収し、トルエン(90g)に再溶解させた後、水(330ml)により有機層を洗浄した。水洗を3回行った後、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウム(5g)にて乾燥を行った。次いでフィルター濾過による固-液分離を行った。その後、有機層を濃縮して得られた固体成分にエタノール(90g)を加え、室温条件下、攪拌した。さらに加圧濾過装置を用いて、固-液分離を行なった後、得られた固体成分を減圧乾燥(80℃、3時間)し、無色の固体を得た(7.15g、収率:67.6%)。

得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -NMRの結果から、得られた白色の固体が式(131)で示される構造を有していることがわかった。

【0105】

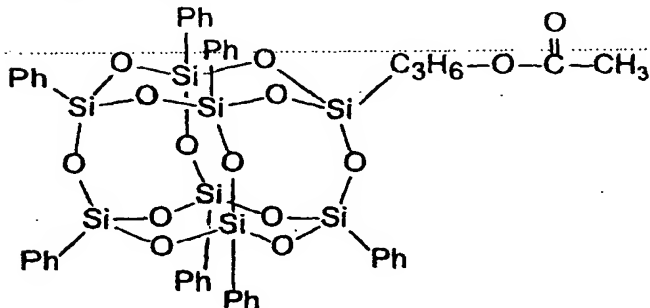
IR (KBr法) : $\nu = 1740$ (C=O), 1430 (Si-Ph), 1240 (C-O), $1135\sim 1090$ (Si-Ph), $1090\sim 1000$ (Si-O-Si) cm^{-1}

^1H NMR (400MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): 7.82-7.72, 7.46-7.31 (m, 35H, [Ph]-Si), 4.07-4.04 (t, 2H, -O-[CH₂]-), 1.94 (s, 3H, [CH₃]-C(=O)-), 1.84-1.88 (tt, 2H, -CH₂-[CH₂]-CH₂-), 1.37-1.33 (t, 2H, -[CH₂]-Si)

^{13}C NMR (100MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): 171.10 (C=O), 134.4-134.3, 131.1-131.0, 130.2, 128.12 (Ph-Si), 66.2 (-O-CH₂-), 22.2 (-CH₂-[CH₂]-CH₂-), 20.9 ([CH₃]-C(=O)-), 8.26 (-[CH₂]-Si)

^{29}Si NMR (79MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): -65.30 (-CH₂-SiO_{1.5}), -78.26, -78.62 (Ph-SiO_{1.5})

【0106】



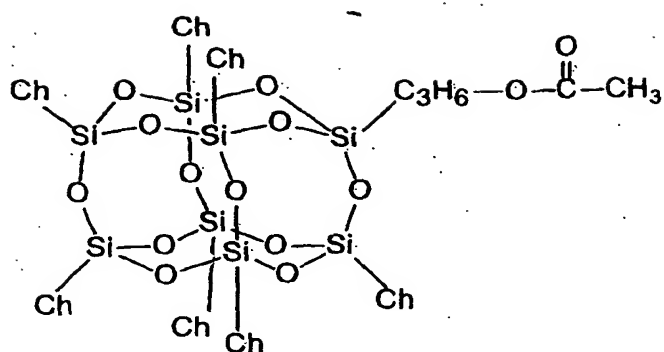
(131)

【0107】

実施例32

<化合物(105)を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(104)の代わりに実施例5で得られる化合物(105)を用いる以外は、実施例31と同様の操作を行うことにより、式(132)で示される化合物を得ることができる。



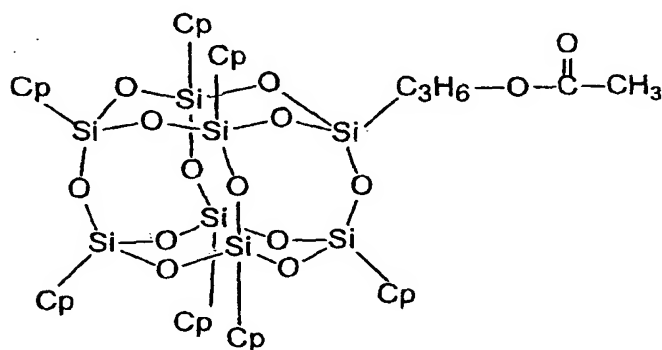
(132)

【0108】

実施例 33

＜化合物 (108) を原料としたアセトキシプロピルヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (104) の代わりに実施例 7 で得られる化合物 (108) を用いる以外は、実施例 31 と同様の操作を行うことにより、式 (133) で示される化合物を得ることができる。



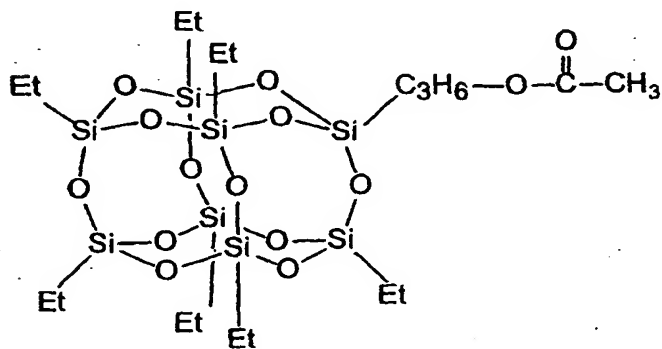
(133)

【0109】

実施例 34

＜化合物 (109) を原料としたアセトキシプロピルヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (104) の代わりに実施例 9 で得られる化合物 (109) を用いる以外は、実施例 31 と同様の操作を行うことにより、式 (134) で示される化合物を得ることができる。



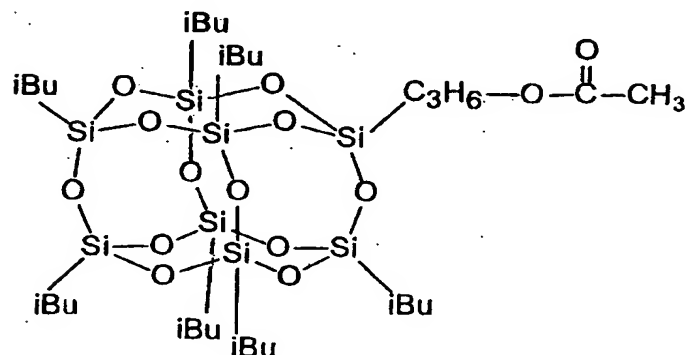
(134)

【0110】

実施例 3 5

<化合物 (1 1 2) を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタインブチルオクタシルセスキオキサン¹の合成>

化合物 (1 0 4) の代わりに実施例 1 1 で得られる化合物 (1 1 2) を用いる以外は、実施例 3 1 と同様の操作を行うことにより、式 (1 3 5) で示される化合物を得ることができる。



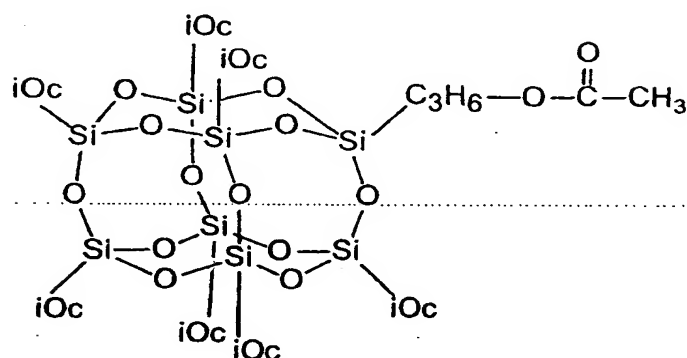
(135)

【0 1 1 1】

実施例 3 6

<化合物 (1 1 3) を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタインオクタシルセスキオキサン¹の合成>

化合物 (1 0 4) の代わりに実施例 1 3 で得られる化合物 (1 1 3) を用いる以外は、実施例 3 1 と同様の操作を行うことにより、式 (1 3 6) で示される化合物を得ることができる。



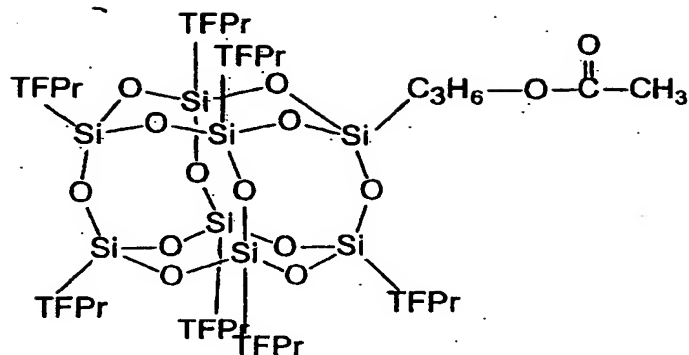
(136)

【0 1 1 2】

実施例 3 7

<化合物 (1 1 6) を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサン¹の合成>

化合物 (1 0 4) の代わりに実施例 1 5 で得られる化合物 (1 1 6) を用いる以外は、実施例 3 1 に記載の反応条件及び実施例 2 3 に記載の精製条件と同様の操作を行うことにより、式 (1 3 7) で示される化合物を得ることができる。



(137)

【0113】

実施例38

＜化合物(124)を原料としたアセトキシプロピルヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成＞

実施例24に記載の式(124)で示される化合物(トリシラノールフェニルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を原料とし、トリエチルアミン(シラノールに対して1.3当量)の存在下、テトラヒドロフラン中において、アセトキシプロピルトリクロロシラン(化合物(124)に対して1.5当量)を反応させる方法により、実施例31に記載の化合物(131)を得ることができる。

【0114】

実施例39

＜化合物(125)を原料としたアセトキシプロピルヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(124)の代わりに式(125)で示される化合物(トリシラノールシクロヘキシルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例38と同様の操作を行うことにより、実施例32に記載の化合物(132)を得ることができる。

【0115】

実施例40

＜化合物(126)を原料としたアセトキシプロピルヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(124)の代わりに式(126)で示される化合物(トリシラノールシクロペンチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例38と同様の操作を行うことにより、実施例33に記載の化合物(133)を得ることができる。

【0116】

実施例41

＜化合物(127)を原料としたアセトキシプロピルヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(124)の代わりに式(127)で示される化合物(トリシラノールエチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例38と同様の操作を行うことにより、実施例34に記載の化合物(134)を得ることができる。

【0117】

実施例42

＜化合物(128)を原料としたアセトキシプロピルヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(124)の代わりに式(128)で示される化合物(トリシラノールイソブチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例38と同様の操作を行うことにより、実施例35に記載の化合物(135)を得ることができる。

【0118】

実施例 4 3

＜化合物 (1 2 9) を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタISOオクタシルセスキオキサン の合成＞

化合物 (1 2 4) の代わりに式 (1 2 9) で示される化合物 (トリシラノールISOオクタシル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を用いる以外は、実施例 3 8 と同様の操作を行うことにより、実施例 3 6 に記載の化合物 (1 3 6) を得ることができる。

【0 1 1 9】

実施例 4 4

＜化合物 (1 3 0) を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサン の合成＞

化合物 (1 2 4) の代わりに式 (1 3 0) で示される化合物を用いる以外は、前記実施例 3 1 ~ 4 3 に記載の方法に準じて、トリエチルアミンの存在下アセトキシエチルトリクロロシランを反応させることで、実施例 3 7 に記載の化合物 (1 3 7) を得ることができる。

【0 1 2 0】

実施例 4 5

＜化合物 (1 1 7) を原料としたヒドロキシエチル-ヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成＞

撹拌子を備えた 500 mL のなす型フラスコに、実施例 1 7 で得られた化合物 (1 1 7) 2.58 g を導入し、メタノール (174.7 mL)、クロロホルム (174.3 mL) 及び硫酸 (36 N, 0.7 mL) の混合溶液 (300 mL) を導入し、室温条件下、7 2 時間撹拌させた。次いでロータリーエバポレータにて濃縮し、濃縮物を酢酸エチル (500 mL) に再溶解させた。その後、分液ロートにて水 (500 mL) による有機層の洗浄を行ない、さらに無水硫酸マグネシウム (5 g) にて乾燥を行った。フィルター濾過による固-液分離を行った後、有機層をロータリーエバポレータにて濃縮、乾燥に付し、無色の固体を得た (2.37 g、収率: 91.7%)。その無色の固体 (1.09 g) をトルエンで再結晶にし、トルエンを減圧留去し、無色の固体を得た (0.48 g、収率: 43.7%)。

得られた化合物の GPC 測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示す IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 及び ²⁹Si-NMR の結果から、式 (1 3 8) で示される構造を有していることがわかった。

【0 1 2 1】

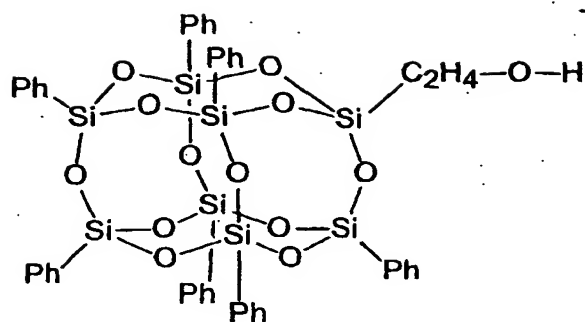
IR (KBr 法): ν = 3600~3200 (OH), 1420 (Si-Ph), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1000 (Si-O-Si) cm^{-1}

¹H NMR (400MHz, TMS 標準: δ = 0.0 ppm): 7.82~7.72, 7.46~7.31 (m, 35H, Ph-Si), 3.85~3.87 (t, 2H, -CH₂-O-), 1.42~1.62 (broad, 1H, -OH), 1.26~1.31 (t, 2H, Si-CH₂-)

¹³C NMR (100MHz, TMS 標準: δ = 0.0 ppm): 134.5~134.1, 131.1~131.0, 130.3, 128.1 1~127.9 (Ph-Si), 58.6 (-CH₂-OH), 17.5 (Si-CH₂-)

²⁹Si NMR (79MHz, TMS 標準: δ = 0.0 ppm): -67.31 (-CH₂-SiO_{1.5}), -78.42, -78.79 (Ph-SiO_{1.5})

【0 1 2 2】



(138)

【0123】

実施例24で得られた化合物(117)も上記と同様の操作を行うことにより、化合物(138)へ誘導できる。

【0124】

実施例46

<化合物(117)を原料としたヒドロキシエチル-ヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成>

実施例17で得られた化合物(117) 0.1g、メタノール(66.6ml)、クロロホルム(100ml)及び硫酸(36N、0.3ml)の条件に変えた以外は実施例2に準拠して反応を行い、無色の固体を得た(0.09g、収率：94.7%)。下記に示すIR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及び ^{29}Si -NMRの結果から、式(138)で示される構造を有していることがわかった。

【0125】

IR (KBr法): $\nu = 3600\sim 3200$ (OH), 1420 (Si-Ph), $1135\sim 1090$ (Si-Ph), $1090\sim 1000$ (Si-O-Si) cm^{-1}

^1H NMR (400MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): $7.82\sim 7.72$, $7.46\sim 7.31$ (m, 35H, Ph-Si), $3.85\sim 3.87$ (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), $1.42\sim 1.62$ (broad, 1H, -OH), $1.26\sim 1.31$ (t, 2H, Si- CH_2-)

^{13}C NMR (100MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): $134.5\sim 134.1$, $131.1\sim 131.0$, 130.3 , 128.1 $1\sim 127.9$ (Ph-Si), 58.6 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), 17.5 (Si- CH_2-)

^{29}Si NMR (79MHz, TMS 標準: $\delta = 0.0$ ppm): -67.31 ($-\text{CH}_2-\text{SiO}_{1.5}$), -78.42 , -78.79 (Ph-SiO $_{1.5}$)

【0126】

実施例24で得られた化合物(117)も上記と同様の操作を行うことにより、化合物(138)へ誘導できる。

【0127】

実施例47

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物(117)のエステル交換反応>

実施例17で得られた化合物(117) 0.1g、エタノール(83.3ml)、クロロホルム(83.3ml)及び硫酸(36N、0.3ml)の条件に変えた以外は実施例2に準拠して反応を行い、無色の固体を得た(0.064g、収率：67.4%)。IR測定を行った結果、 1740 cm^{-1} にアセトキシ基の存在に基づくカルボニルの吸収が観測された。 ^1H -NMRの結果から、化合物(138)と化合物(117)との混合物(化合物(138)含有量：66.3mol%)であることがわかった。

【0128】

実施例48

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物(117)のエステル交換反応>

実施例17で得られた化合物(117) 0.1g、エタノール(66.6ml)、クロ

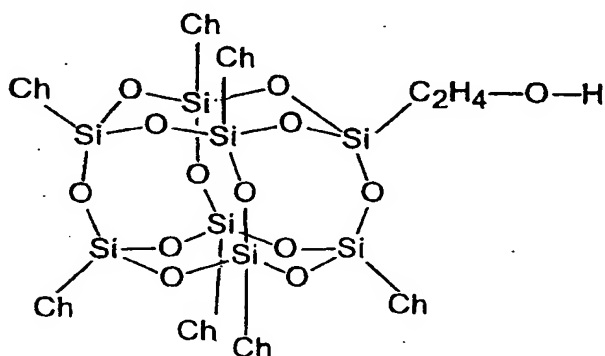
ロホルム (100 ml)、硫酸 (36 N、0.3 ml) 及び反応時間：96 時間の条件に変えた以外は実施例 2 に準拠して反応を行い、無色の固体を得た (0.078 g、収率：82.1%)。IR 測定を行った結果、 1740 cm^{-1} にアセトキシ基の存在に基づくカルボニルの吸収が観測された。 $^1\text{H-NMR}$ の結果から、化合物 (138) と化合物 (117) との混合物 (化合物 (138) 含有量：90.1 mol%) であることが分かった。

【0129】

実施例 49

＜化合物 (118) を原料としたヒドロキシエチルヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (117) の代わりに実施例 18 または実施例 25 で得られる化合物 (118) を用いる以外は、実施例 45 と同様の操作を行うことにより、式 (139) で示される化合物を得ることができる。



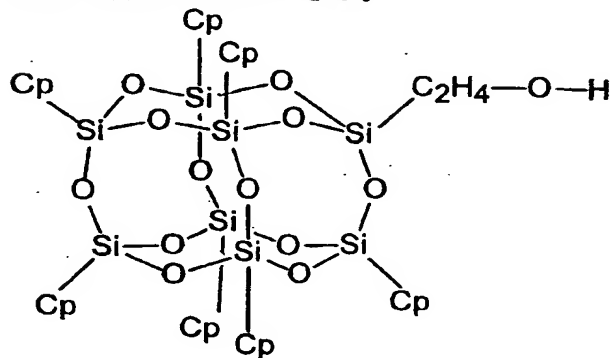
(139)

【0130】

実施例 50

＜化合物 (119) を原料としたヒドロキシエチルヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (117) の代わりに実施例 19 または実施例 26 で得られる化合物 (119) を用いる以外は、実施例 45 と同様の操作を行うことにより、式 (140) で示される化合物を得ることができる。



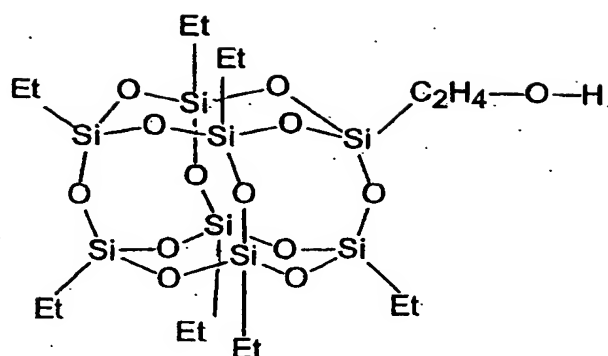
(140)

【0131】

実施例 51

＜化合物 (120) を原料としたヒドロキシエチルヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (117) の代わりに実施例 20 または実施例 27 で得られる化合物 (120) を用いる以外は、実施例 45 と同様の操作を行うことにより、式 (141) で示される化合物を得ることができる。



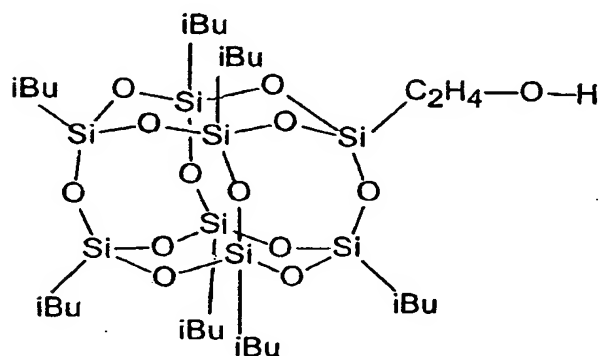
(141)

【 0 1 3 2 】

実施例 5 2

＜化合物 (1 2 1) を原料としたヒドロキシエチルーヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (1 1 7) の代わりに実施例 2 1 または実施例 2 8 で得られる化合物 (1 2 1) を用いる以外は、実施例 4 5 と同様の操作を行うことにより、式 (1 4 2) で示される化合物を得ることができる。



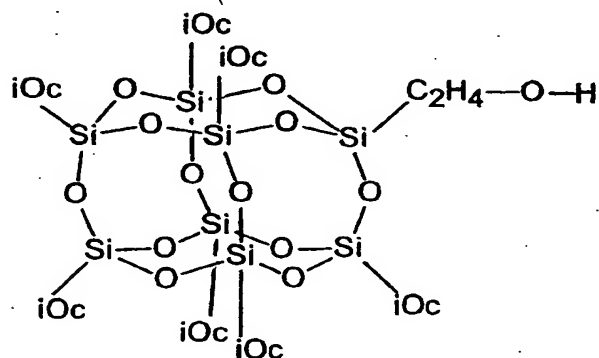
(142)

【 0 1 3 3 】

実施例 5 3

＜化合物 (1 2 2) を原料としたヒドロキシエチルーヘプタイソオクチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (1 1 7) の代わりに実施例 2 2 または実施例 2 9 で得られる化合物 (1 2 2) を用いる以外は、実施例 4 5 と同様の操作を行うことにより、式 (1 4 3) で示される化合物を得ることができる。



(143)

【0134】

実施例54

＜化合物(123)を原料としたヒドロキシエチルーヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサンの合成＞

還流冷却器、温度計及び攪拌子を備えた1000mLの3つ口フラスコに、実施例23で得られた化合物(123) 3.5gを導入し、メタノール(359.5mL)、AK-225 (HCF₃C-225:CF₃CF₂CHCl₂/CClF₂CF₂CHClF混合物、旭硝子(株)製、239.6mL)及び硫酸(36N、0.9mL)の混合溶液(600mL)を導入し、室温下、12時間攪拌させた。その後45℃まで昇温させ、さらに9時間攪拌させた。次いでロータリーエバポレータにて濃縮し、濃縮物をAK-225(200mL)に再溶解させた。その後、分液ロートにて水(500mL)による有機層の洗浄を行ない、さらに無水硫酸マグネシウム(5g)にて乾燥を行った。フィルター濾過による固-液分離を行った後、有機層をロータリーエバポレータにて濃縮、乾燥に付し、無色の固体を得た(3.04g、収率:89.9%)。

得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示す¹H-NMR、¹³C-NMR及び²⁹Si-NMRの結果から、式(144)で示される構造を有していることがわかった。

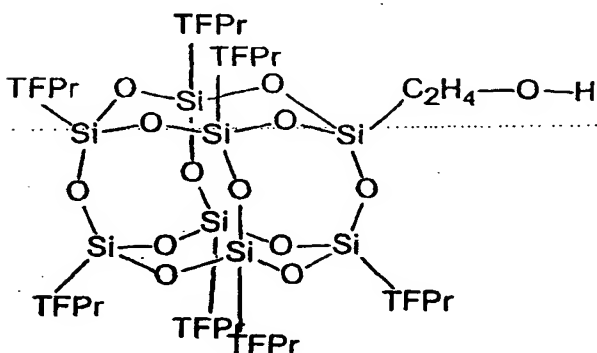
【0135】

¹H NMR (400MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 3.81 (t, 2H, -CH₂-O-), 2.14 (m, 14H, -[CH₂]-CF₃), 1.39 (broad, 1H, -OH), 1.13 (t, 2H, Si-[CH₂]-CH₂-OH), 0.93 (m, 14H, Si-[CH₂]-CH₂-CF₃)

¹³C NMR (100MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 131.31, 128.58, 125.83, 123.11 (-CF₃), 58.08 (-CH₂-OH), 28.12, 27.83, 27.52, 27.22 (-[CH₂]-CF₃), 19.74 (-CH₂-Si), 4.02 (Si-[CH₂]-CH₂-CF₃)

²⁹Si NMR (79MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): -67.84 (-CH₂-SiO_{1.5}), -67.65, -67.66, -67.84 (CF₃-CH₂-CH₂-SiO_{1.5})

【0136】



(144)

【0137】

実施例30で得られた化合物(123)も上記と同様の操作を行うことにより、化合物(144)へ誘導できる。

【0138】

実施例55

＜クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物(123)のエステル交換反応＞

実施例23で得られた化合物(123) 0.5g、メタノール(42.7mL)、AK-225(42.7mL)及び硫酸(36N、0.26mL)の条件に変えた以外は実施例54に準拠して反応を行い、無色の固体を得た(収率:93.1%)。¹H-NMRの結果から、化合物(144)と化合物(123)との混合物(化合物(144)含有量:

89. 4 mol %) であることがわかった。

【0139】

実施例56

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物(123)のエステル交換反応>

実施例23で得られた化合物(123) 0.5 g、メタノール(42.7 ml)、AK-225(42.7 ml)、硫酸(36N、0.26 ml)及び反応温度を室温、反応時間を72時間の条件に変えた以外は実施例54に準拠して反応を行い、白色の固体を得た(収率: 92.2%)。¹H-NMRの結果から、化合物(144)と化合物(123)との混合物(化合物(144)含有量: 91.3 mol %) であることがわかった。

【0140】

実施例57

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物(123)のエステル交換反応>

実施例23で得られた化合物(123) 0.5 g、メタノール(42.7 ml)、クロロホルム(42.7 ml)、硫酸(36N、0.26 ml)及び反応温度を室温、反応時間を72時間の条件に変えた以外は実施例54に準拠して反応を行い、無色の固体を得た(収率: 91.0%)。¹H-NMRの結果から、化合物(144)と化合物(123)との混合物(化合物(144)含有量: 81.5 mol %) であることがわかった。

【0141】

実施例58

<クロロホルム/メタノール/硫酸混合溶媒系による化合物(123)のエステル交換反応>

実施例23で得られた化合物(123) 0.5 g、メタノール(42.7 ml)、クロロホルム(42.7 ml)、p-トルエンスルホン酸(4.43 g)及び反応温度を室温、反応時間を72時間の条件に変えた以外は実施例54に準拠して反応を行い、無色の固体を得た(収率: 90.9%)。¹H-NMRの結果から、化合物(144)と化合物(123)との混合物(化合物(144)含有量: 89.0 mol %) であることがわかった。

【0142】

実施例59

<化合物(131)を原料としたヒドロキシプロピル-ヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成>

撹拌子を備えた500 mLのなす型フラスコに、実施例31で得られた化合物(131) 2.5 gを導入し、メタノール(208.3 ml)、クロロホルム(208.3 ml)及び硫酸(36N、0.75 ml)の混合溶液(417.4 ml)を導入し、室温条件下、72時間撹拌させた。次いでロータリーエバポレータにて濃縮し、濃縮物を酢酸エチル(500 ml)に再溶解させた。その後、分液ロートにて水(500 ml)による有機層の洗浄を行ない、さらに無水硫酸マグネシウム(5.0 g)にて乾燥を行った。フィルター濾過による固-液分離を行った後、有機層をロータリーエバポレータにて濃縮、乾燥し、無色の固体を得た(2.35 g、収率: 97.9%)。その無色の固体をエタノール洗浄し、吸引濾過により無色の固体(化合物G)を得た(1.26 g、収率: 52.5%)。

化合物GのGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。下記に示すIR、¹H-、¹³C-及び²⁹Si-NMRの結果から、式(145)で示される構造を有していることがわかった。

【0143】

IR (KBr法): ν = 3600~3200 (OH), 1420 (Si-Ph), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1000 (Si-O-Si) cm^{-1}

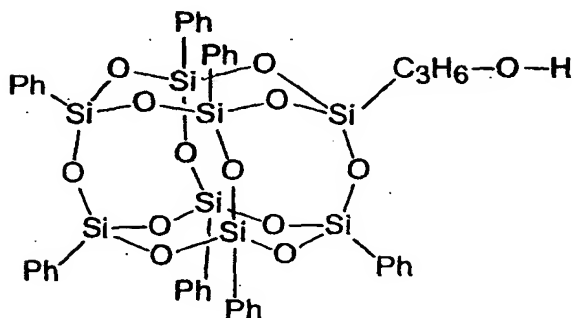
¹H NMR (400MHz, TMS 標準: δ = 0.0 ppm): 7.82~7.72, 7.48~7.32 (m, 35H, [Ph]-Si), 3.62~3.57 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.2 (broad, 1H, $-\text{[OH]}$), 1.78~1.74 (tt, 2H, $-\text{CH}$

$_2$ -[CH₂]-CH₂-), 0.90~0.86 (t, 2H, Si-[CH₂]-)

¹³C NMR (100MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 134.5~134.4, 131.1~131.0, 130.6~130.4, 128.2~128.1 ([Ph]-Si), 65.0 (-[CH₂]-OH), 26.1 (-CH₂-[CH₂]-CH₂-), 7.9 (Si-[CH₂]-)

²⁹Si NMR (79MHz, TMS 標準: δ=0.0 ppm): -65.08 (-CH₂-SiO_{1.6}), -78.55, -78.94 (Ph-SiO_{1.5})

【0144】



(145)

【0145】

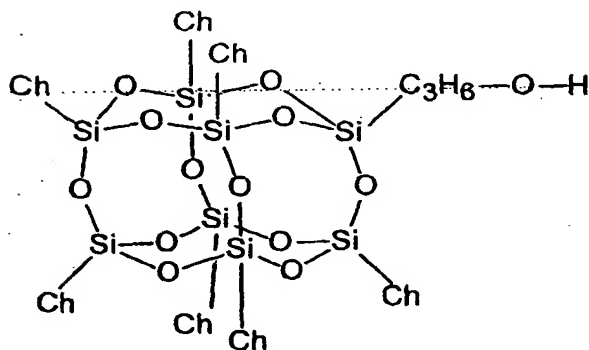
実施例38で得られた化合物(131)も上記と同様の操作を行うことにより、化合物(145)へ誘導できる。

【0146】

実施例60

＜化合物(132)を原料としたヒドロキシプロピル-ヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(131)の代わりに実施例32または実施例39で得られる化合物(132)を用いる以外は、実施例59と同様の操作を行うことにより、式(146)で示される化合物を得ることができる。



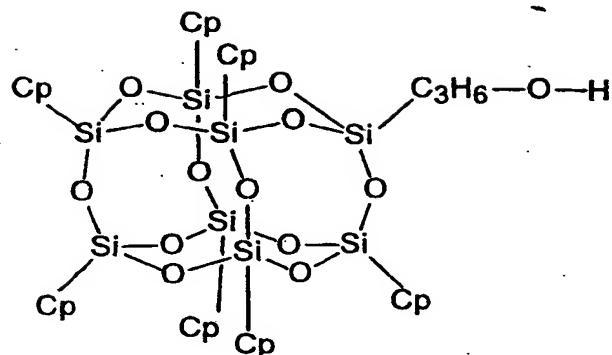
(146)

【0147】

実施例61

＜化合物(133)を原料としたヒドロキシプロピル-ヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(131)の代わりに実施例33または実施例40で得られる化合物(133)を用いる以外は、実施例59と同様の操作を行うことにより、式(147)で示される化合物を得ることができる。



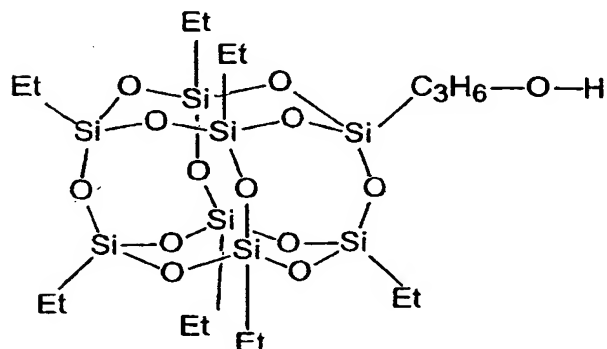
(147)

【0148】

実施例 6 2

＜化合物 (134) を原料としたヒドロキシプロピルヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (131) の代わりに実施例 3 4 または実施例 4 1 で得られる化合物 (134) を用いる以外は、実施例 4 5 と同様の操作を行うことにより、式 (148) で示される化合物を得ることができる。



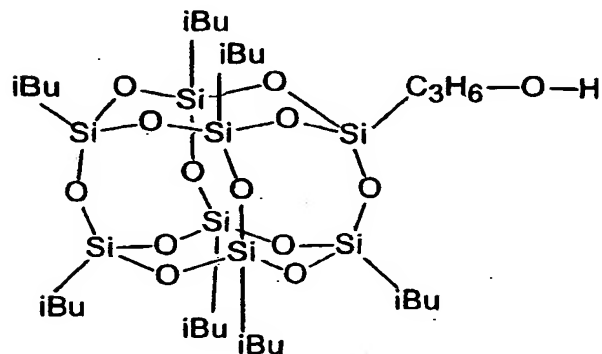
(148)

【0149】

実施例 6 3

＜化合物 (135) を原料としたヒドロキシプロピルヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物 (131) の代わりに実施例 3 5 または実施例 4 2 で得られる化合物 (135) を用いる以外は、実施例 4 5 と同様の操作を行うことにより、式 (149) で示される化合物を得ることができる。



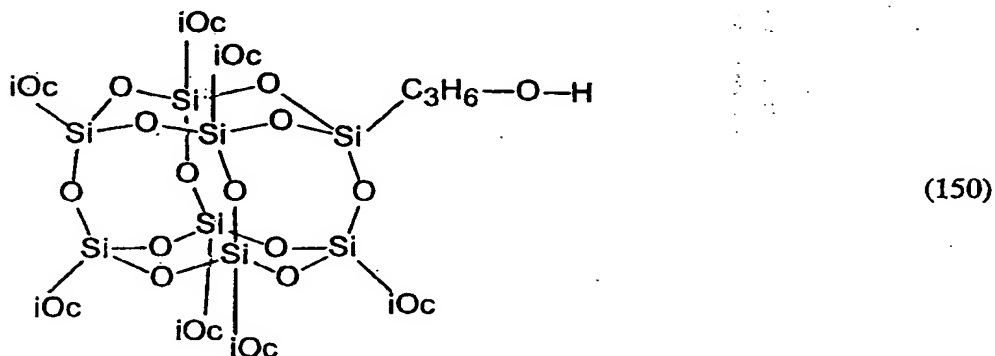
(149)

【0150】

実施例 6 4

<化合物 (1 3 6) を原料としたヒドロキシエチルヘプタイソオクチルオクタシルセスキオキサン合成>

化合物 (1 3 1) の代わりに実施例 3 6 または実施例 4 3 で得られる化合物 (1 3 6) を用いる以外は、実施例 4 5 と同様の操作を行うことにより、式 (1 5 0) で示される化合物を得ることができる。

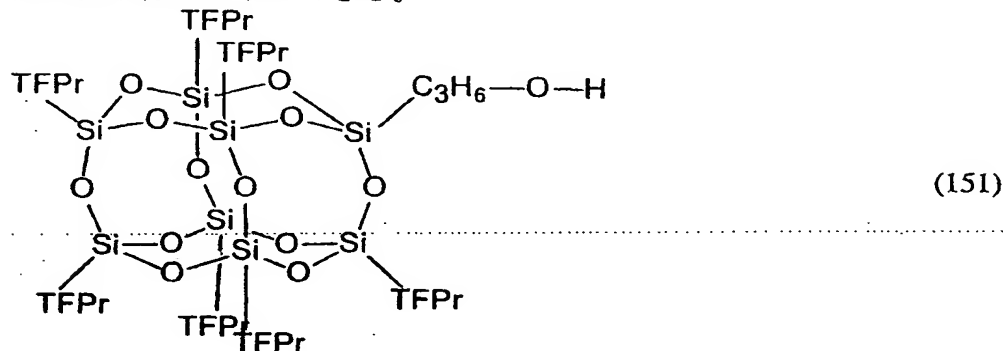


【 0 1 5 1 】

実施例 6 5

<化合物 (1 3 7) を原料としたヒドロキシエチルヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (1 3 1) の代わりに実施例 3 7 または実施例 4 4 で得られる化合物 (1 3 7) を用いる以外は、実施例 5 4 と同様の操作を行うことにより、式 (1 5 1) で示される化合物を得ることができる。



【 0 1 5 2 】

実施例 6 6

<トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン原料としたナトリウム含有トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルシルセスキオキサン化合物の合成>

還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を取り付けた内容積 5 0 m l の 4 つ口フラスコに、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン (4. 9 g)、THF (1 5 m l)、水酸化ナトリウム (0. 2 g)、イオン交換水 (0. 2 g) と仕込み攪拌子を投入し、7 5 ℃ で加熱還流した。還流開始から 5 時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、定圧下で加熱濃縮し、減圧乾燥機にて 8 0 ℃、3 時間乾燥を行い、4. 0 g の粘ちよう性液体を得た。

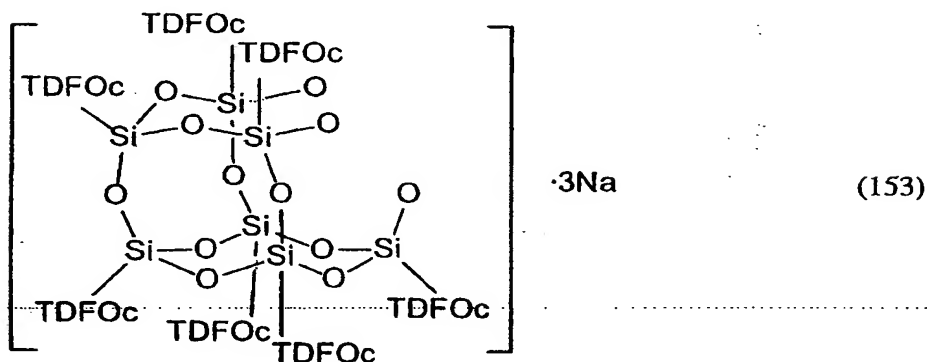
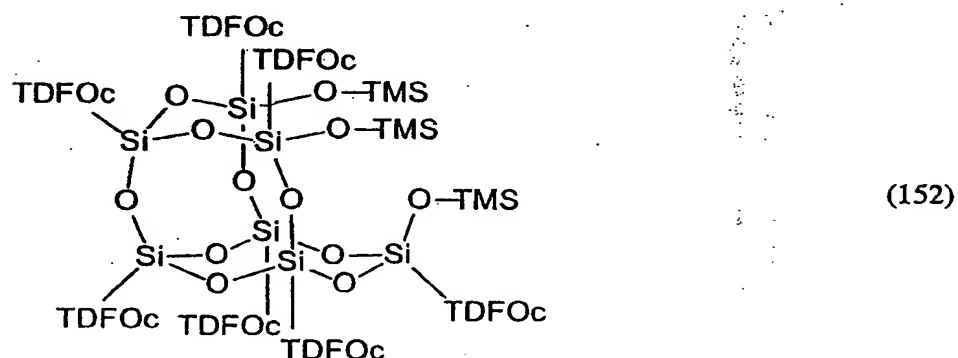
【 0 1 5 3 】

実施例 6 7

<トリメチルシリル基の導入>

内容積 50 ml の 3 つ口フラスコに、上記の粉末状固体 (2.6 g)、THF (10 g)、トリエチルアミン (1.0 g) 及びトリメチルクロロシラン (3.3 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、実施例 16 の構造確認における場合と同様に処理して、1.3 g の粘ちよう性液体を得た。

得られた化合物を、GPC により分析した。測定を行った結果、粘ちよう性液体は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量 3650 (未補正) で純度 100% であることが確認された。この結果と実施例 3 ~ 16 の結果とから総合的に判断して、分析の対象である粘ちよう性液体は式 (152) で示されるケイ素化合物であると推定された。従って、実施例 66 で得られた化合物は、式 (153) で示される構造を有することが示唆される。

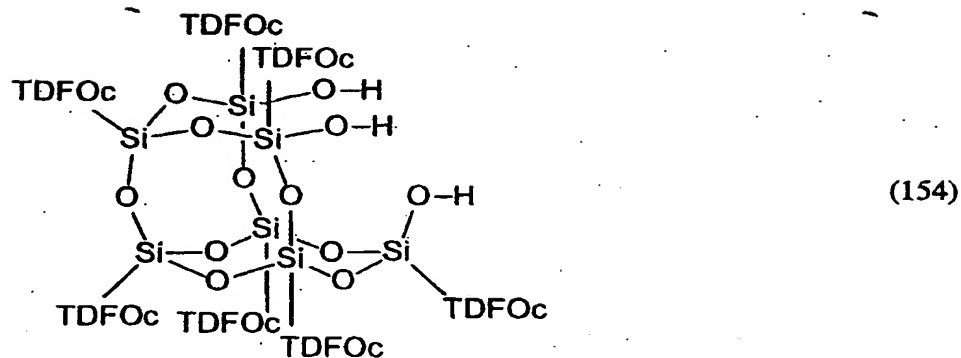


【0154】

実施例 68

<化合物 (153) を原料としたシラノール含有トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルシルセスキオキサン化合物の合成>

化合物 153 を原料とし、反応に用いる溶媒を酢酸ブチルの代わりに AK225 を用いる以外は実施例 30 と同様の操作を行うことにより、式 (154) で示される化合物を得ることができる。

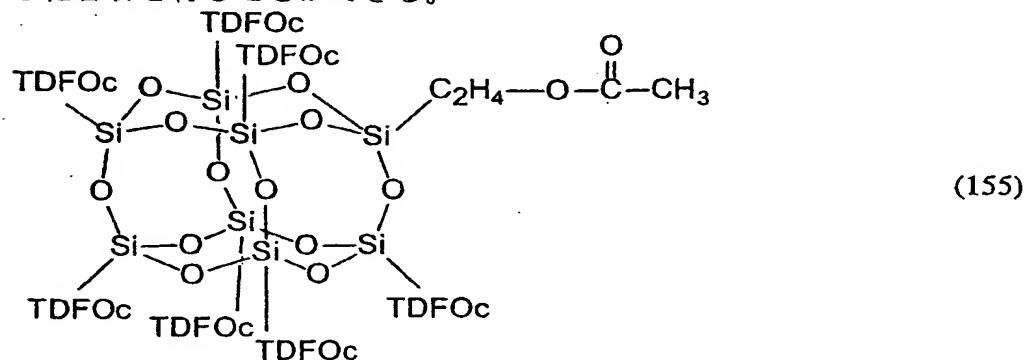


【 0 1 5 5 】

実施例 6 9

<化合物 (153) を原料としたアセトキシエチルヘプタトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (153) を原料とし、反応に用いる溶媒をテトラヒドロフランの代わりに AK 225 を用いる以外は実施例 23 と同様の操作を行うことにより、式 (155) で示される化合物を得ることができる。

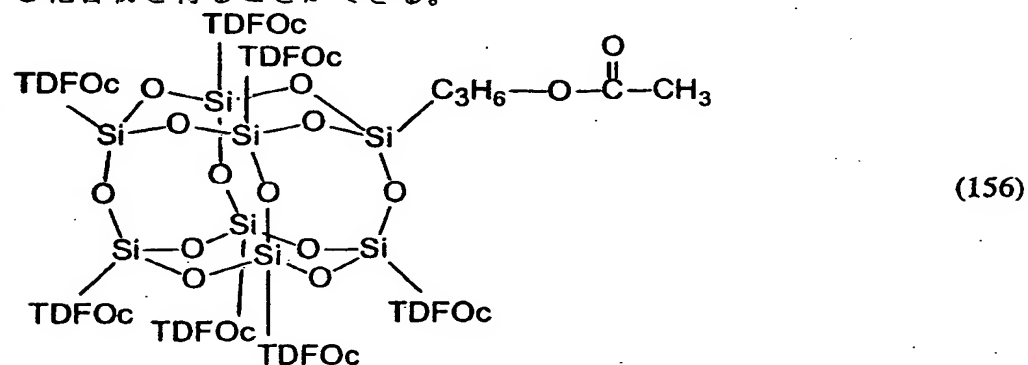


【 0 1 5 6 】

実施例 7 0

<化合物 (153) を原料としたアセトキシプロピルヘプタトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物 (153) を原料とし、反応に用いる溶媒をテトラヒドロフランの代わりに AK 225 を用いる以外は実施例 31 と同様の操作を行うことにより、式 (156) で示される化合物を得ることができる。



【 0 1 5 7 】

実施例 7 1

<化合物 (154) を原料としたアセトキシエチルヘプタトリデカフルオロ-1, 1,

2, 2-テトラヒドロオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(154)を出発原料とし、反応に用いる溶媒をAK225とする以外は、前記実施例24~30に記載の方法に準じて、トリエチルアミンの存在下、アセトキシエチルトリクロロシランを反応させることで、化合物(155)を誘導することができる。

【0158】

実施例72

<化合物(154)を原料としたアセトキシプロピル-ヘプタトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

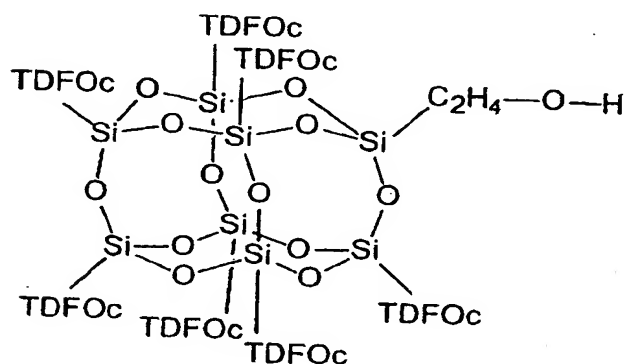
化合物(154)を出発原料とし、反応に用いる溶媒をAK225とする以外は、前記実施例38~44に記載の方法に準じて、トリエチルアミンの存在下、アセトキシプロピルトリクロロシランを反応させることで、化合物(156)を誘導することができる。

【0159】

実施例73

<化合物(155)を原料としたヒドロキシエチル-ヘプタトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

実施例69または実施例71で得られる化合物(155)を用いる以外は、実施例54~58と同様の操作を行うことにより、式(157)で示される化合物を得ることができる。



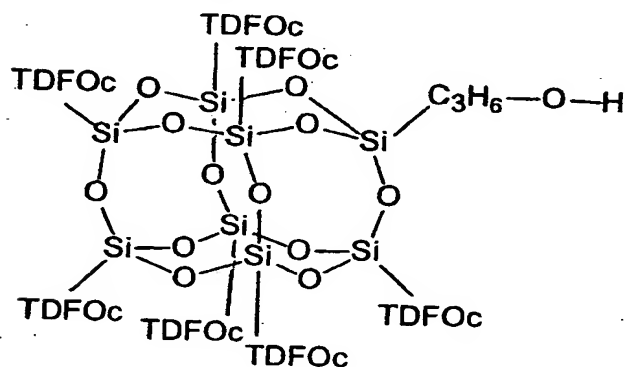
(157)

【0160】

実施例74

<化合物(156)を原料としたヒドロキシプロピル-ヘプタトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

実施例70または実施例72で得られる化合物(156)を用いる以外は、実施例54~58と同様の操作を行うことにより、式(158)で示される化合物を得ることができる。



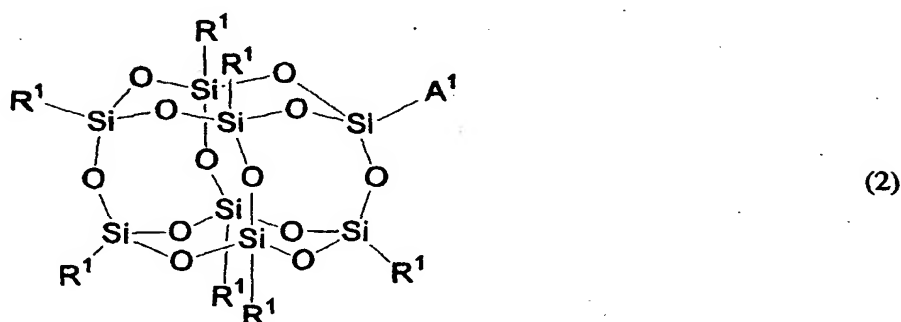
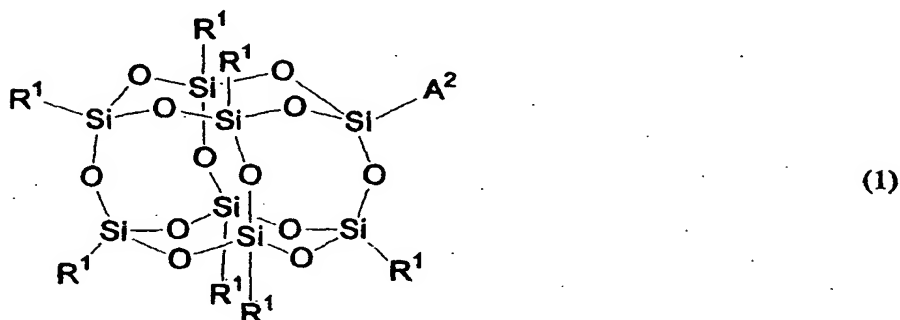
(158)

Claims (特許請求の範囲) Total 16 pages
CS5116US/ CHISSO CORPRATION

【書類名】

特許請求の範囲

【請求項1】 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(1)において、7個の R^1 は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 A^2 は末端に水酸基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。式(2)において R^1 は式(1)の R^1 と同一であり、 A^1 はアシルオキシ基を有する有機基である。

【請求項2】 式(1)中の7個の R^1 が、水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリール、及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項3】 式(1)中の7個の R^1 が、水素及び炭素数1～30のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、シクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項4】 式(1)中の7個の R^1 が、炭素数1～20のアルケニル、及び炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、炭素数1～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数1～20のアルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項5】 式(1)中の7個の R^1 が、ナフチル及び任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素は、フッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項6】 式(1)中の7個の R^1 が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項7】 式(1)中の7個の R^1 が、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

【請求項8】 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

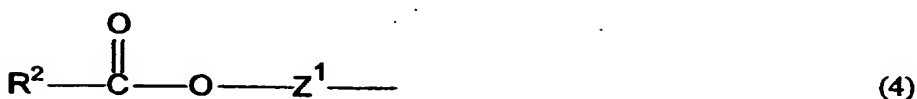
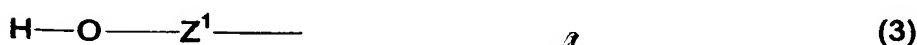
【請求項9】 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキルから選択される同一の基である、請求項1記載の製造方法。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【請求項10】 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、フェニル、ナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基である、請求項1に記載の製造方法。

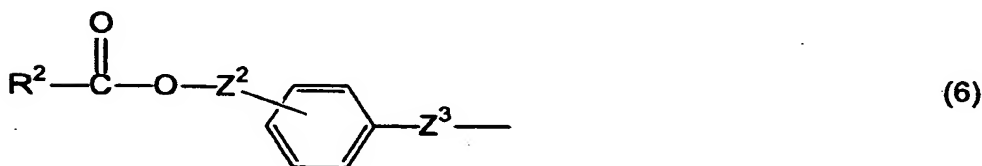
ここに、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてよい。

【請求項 1 1】 式 (1) 中の A^2 が式 (3) で示される基であり、式 (2) 中の A^1 が式 (4) で示される基である、請求項 1 記載の製造方法。



式 (3) において、 Z^1 は炭素数 1～22 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。式 (4) において、 R^2 は炭素数 1～17 のアルキル、炭素数 2～3 のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^1 は式 (3) の Z^1 と同一である。このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項 1 2】 式 (1) 中の A^2 が式 (5) で示される基であり、式 (2) 中の A^1 が式 (6) で示される基である、請求項 1 記載の製造方法。



式 (5) において、 Z^2 は単結合または炭素数 1～3 のアルキレンであり、 Z^3 は炭素数 1～22 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。

式 (6) において、 R^2 は炭素数 1～17 のアルキル、炭素数 2～3 のアルケニル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^2 及び Z^3 は式 (5) 中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

【請求項 1 3】 式 (3) 中の Z^1 が炭素数 1～22 のアルキレンであり、式 (4) 中の R^2 が炭素数 1～17 のアルキル及び炭素数 2～3 のアルケニルからなる群から選択される基である請求項 1 1 記載の製造方法。

ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン及びアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 1 4】 式 (3) 中の Z^1 が炭素数 1～6 の直鎖のアルキレンであり、式 (4) 中の R^2 がメチルである請求項 1 1 記載の製造方法。

ここに、このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 1 5】 式 (5) において、 Z^2 が単結合または炭素数 1～3 のアルキレンであり、 Z^3 が炭素数 1～22 のアルキレンであり、式 (6) 中の R^2 が、炭素数 1～17 のアルキル及び炭素数 2～3 のアルケニルからなる群から選択される基である請求項 1

2 記載の製造方法。

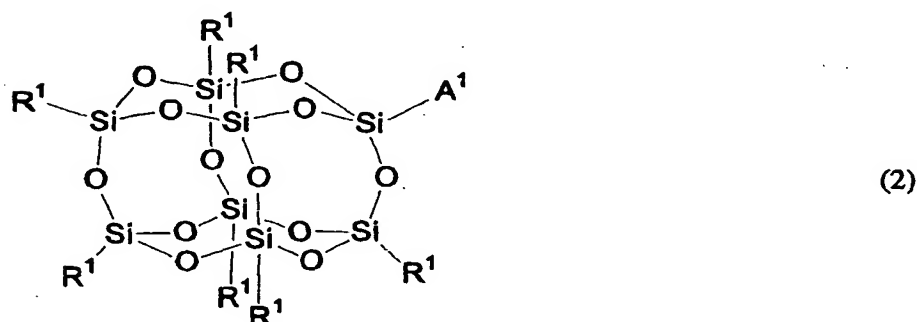
ここに、このアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。また、アルキレン、アルキル及びアルケニルにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^3 の結合位置は、任意の位置である。

【請求項16】 式(5)において、 Z^2 が単結合または $-\text{CH}_2-$ であり、 Z^3 が $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、式(6)中の R^2 がメチルである請求項1記載の製造方法。

【請求項17】 式(1)中の7個の R^1 のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である、請求項1記載の製造方法。

【請求項18】 式(1)中の7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルである、請求項1記載の製造方法。

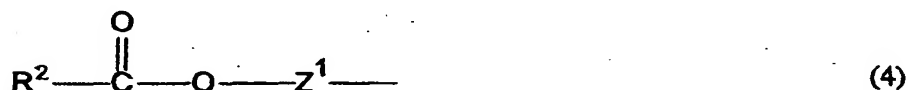
【請求項19】 式(2)で示されるケイ素化合物。



式(2)において、7個の R^1 は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 A^1 はアシルオキシ基を有する有機基である。

ここに、このアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。

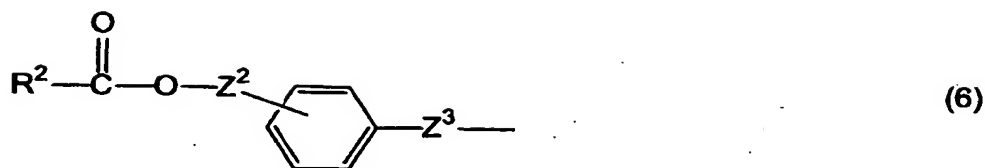
【請求項20】 式(2)中の A^1 が、式(4)で示される基である、請求項19記載のケイ素化合物。



式(4)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^1 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。

ここに、このアルキルは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

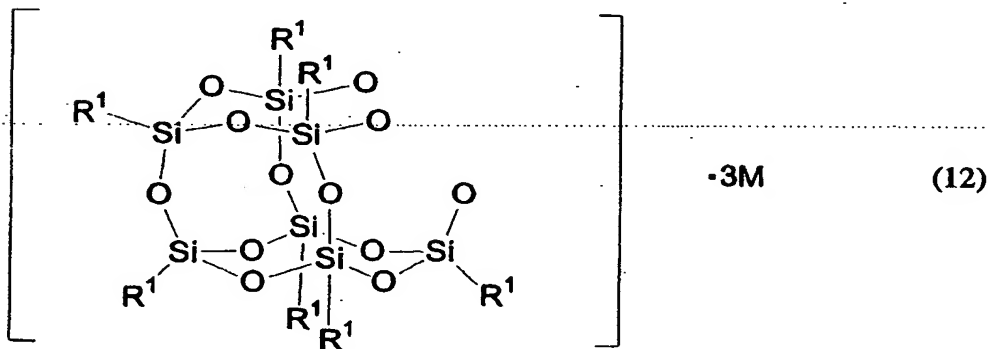
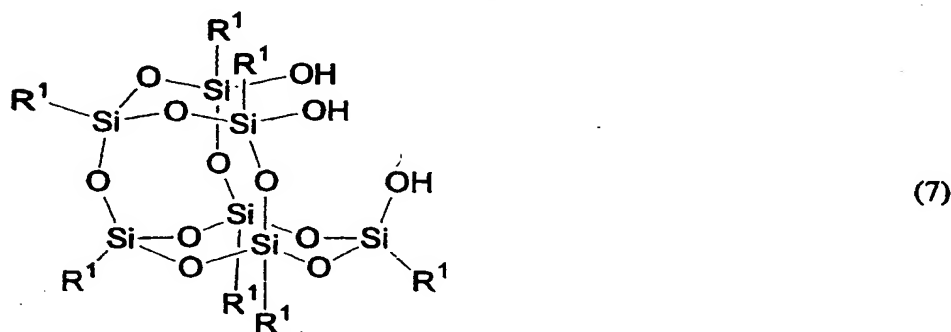
【請求項21】 式(2)中の A^1 が、式(6)で示される基である、請求項19記載のケイ素化合物。



式(6)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^2 は単結合または炭素数1~3のアルキレンであり、 Z^3 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。

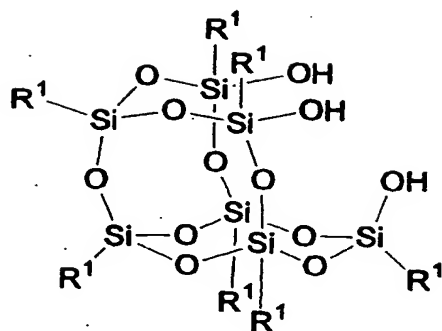
ここに、このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。

【請求項22】 式(2)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物または式(12)で示される化合物にアシルオキシ基を有するトリクロロシラン化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項1記載の製造方法。

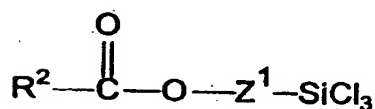


式(7)及び式(12)において、 R^1 は式(1)中の R^1 と同一であり、 M は1価のアルカリ金属原子である。

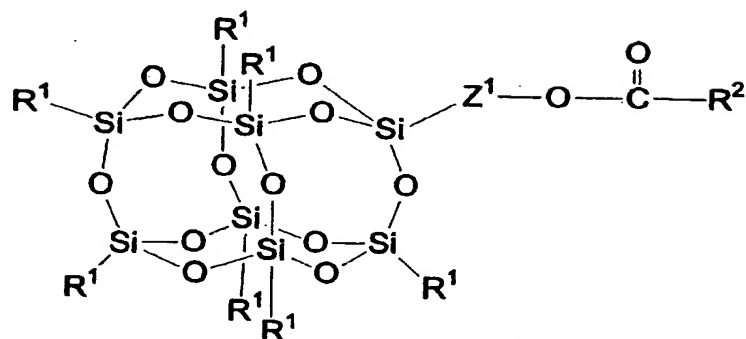
【請求項23】 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項11記載の製造方法。



(7)



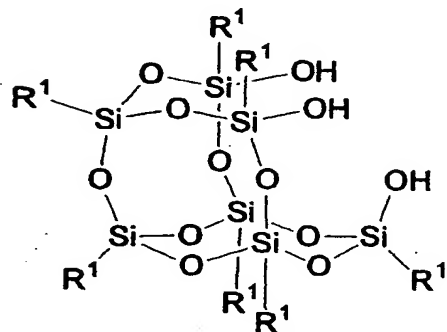
(8)



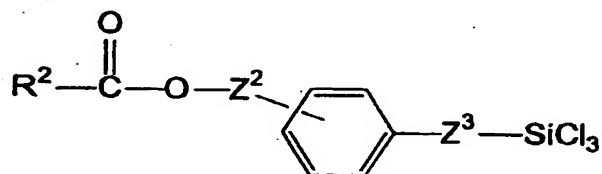
(10)

式(7)中の R^1 は請求項1に記載の式(1)中の R^1 と同一である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、請求項11に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は式(7)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

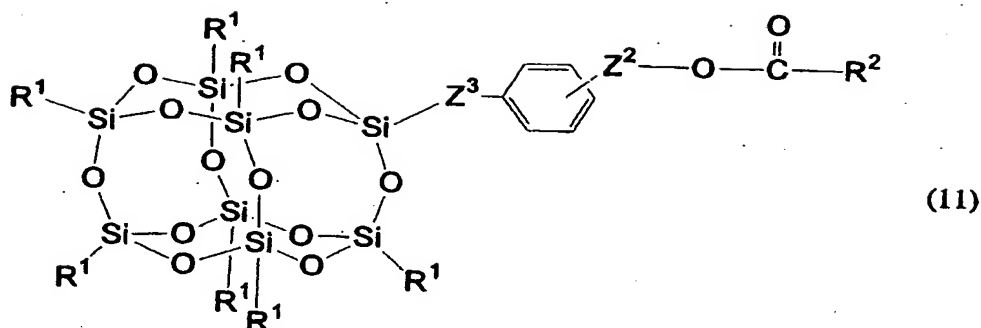
【請求項24】 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項12記載の製造方法。



(7)

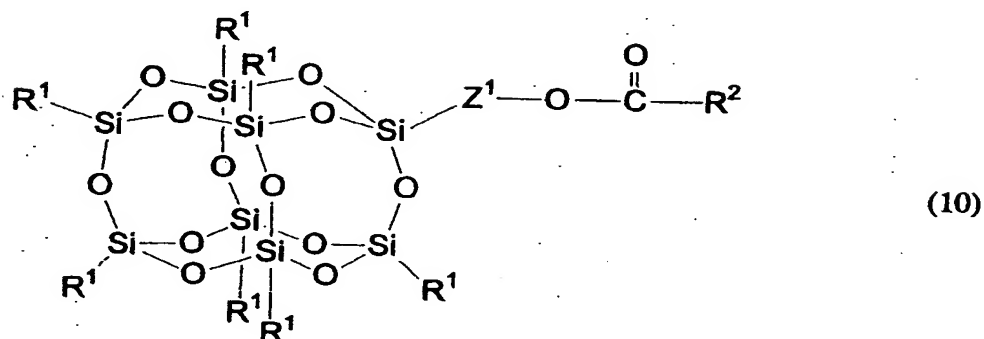
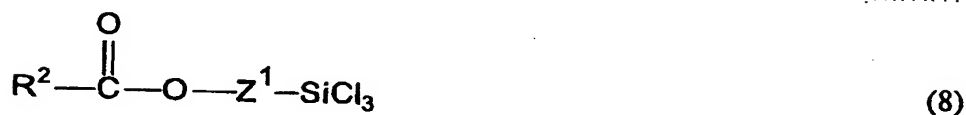
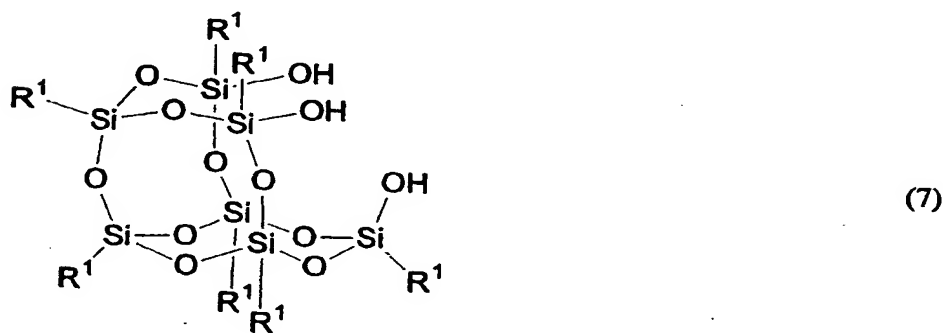


(9)



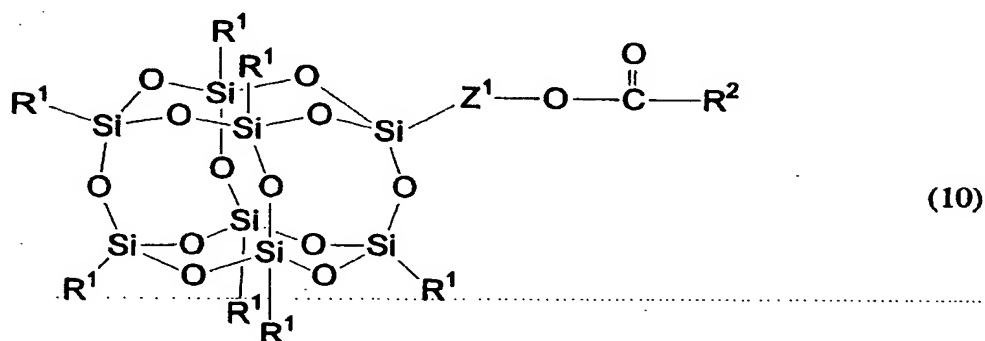
式(7)中の R^1 は請求項1に記載の式(1)中の R^1 と同一である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(7)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

【請求項25】 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項11記載の製造方法。

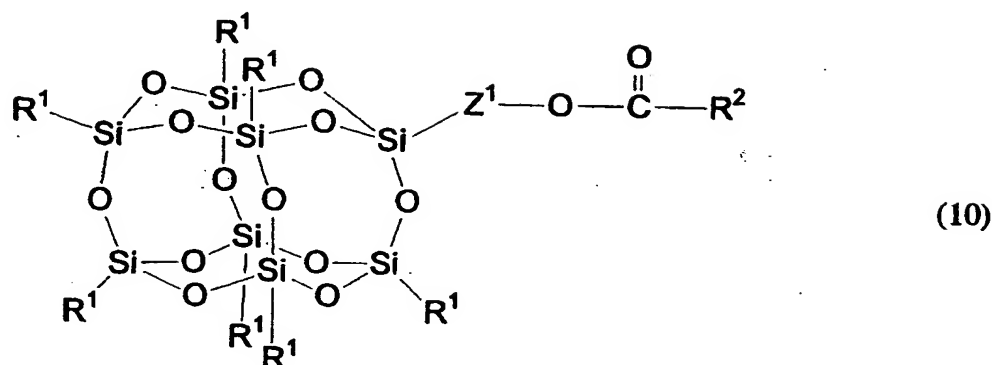


式(7)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、請求項11に記載の式(4)における

【請求項 26】 式 (10) で示されるケイ素化合物が、式 (12) で示される化合物に式 (8) で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項 11 記載の製造方法。



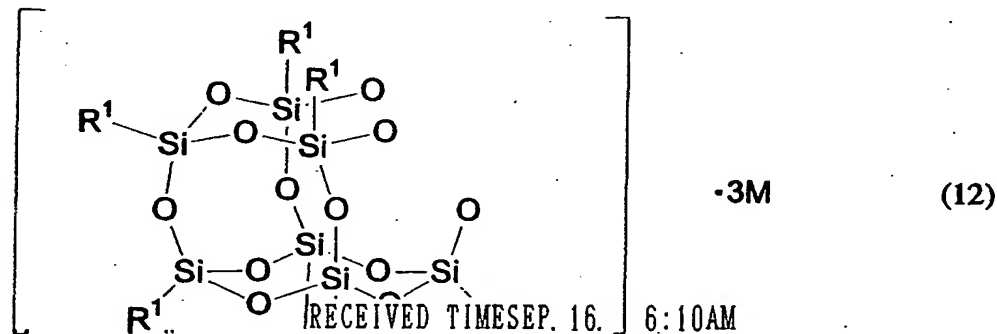
【請求項 27】 式 (11) で示されるケイ素化合物が、式 (12) で示される化合物に式 (9) で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項 12 記載の製造方法

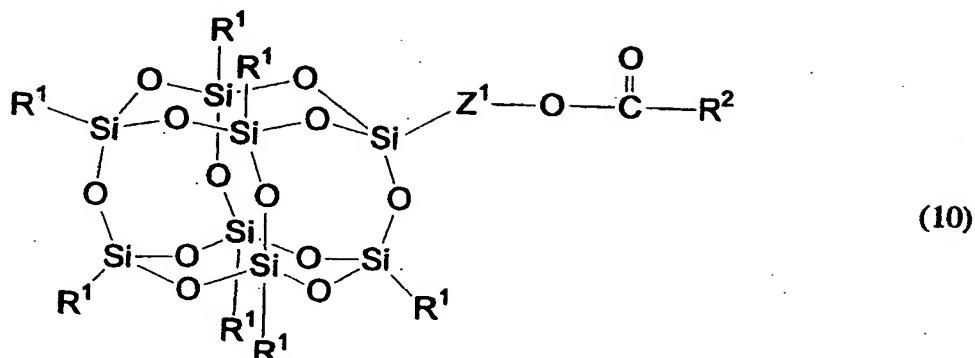


式(12)において、7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、請求項11に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は、式(12)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項29】 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項11記載の製造方法。

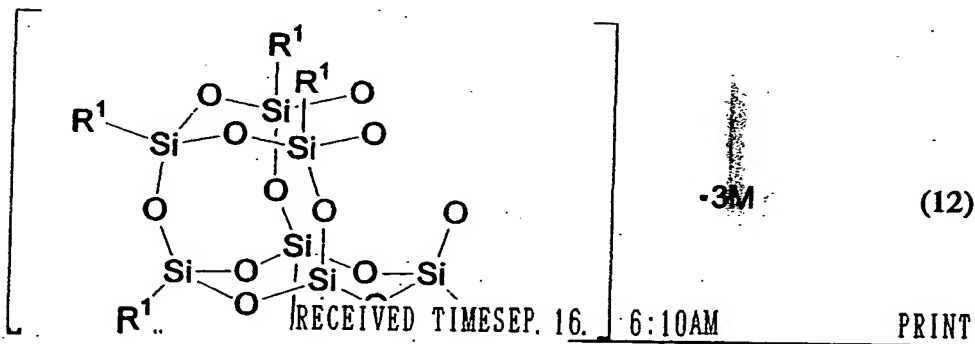




式(12)において、7個の R^1 のすべてが、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、請求項11に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は、式(12)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。

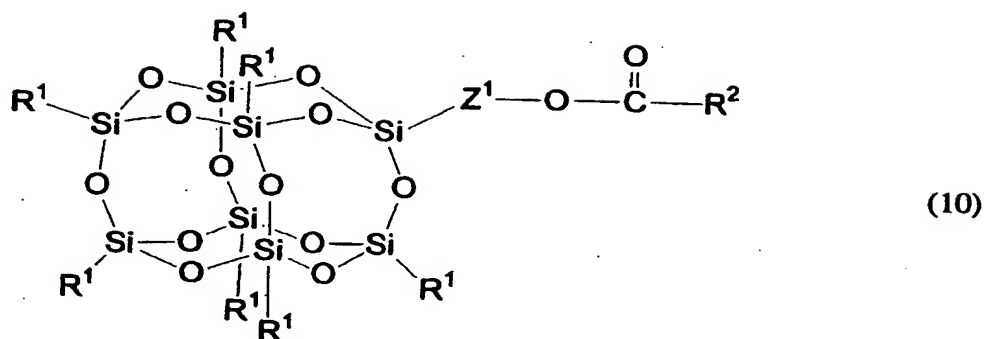
【請求項29】 式(10)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項11記載の製造方法。



RECEIVED TIMESEP. 16.

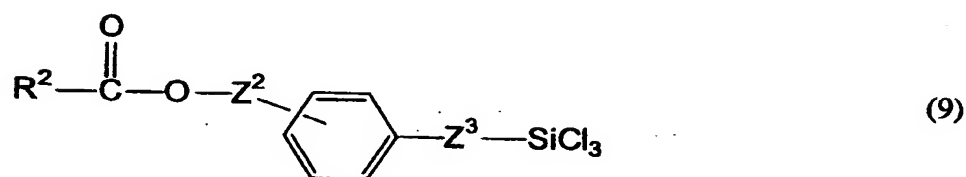
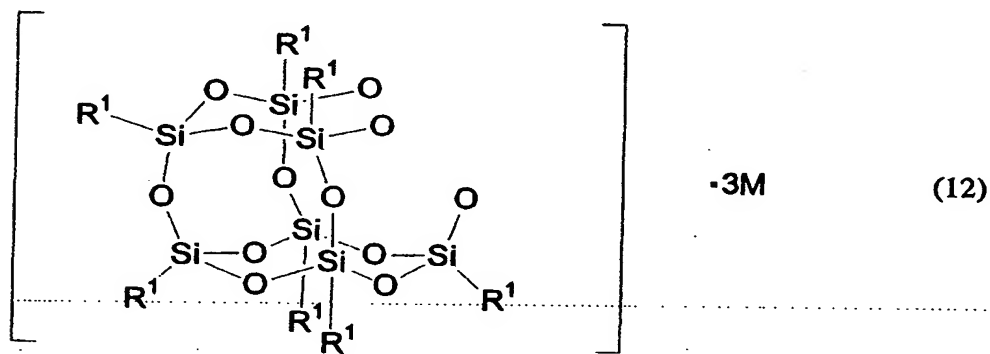
6:10AM

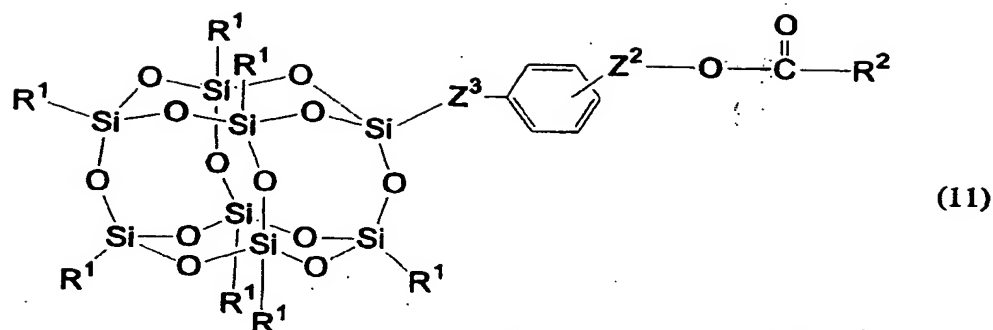
PRINT TIMESEP. 16. 6:49AM



式(12)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(8)中の R^2 及び Z^1 は、請求項11に記載の式(4)におけるこれらの記号と同一である。式(10)中の R^1 、 R^2 及び Z^1 は、式(12)及び式(8)中のこれらの記号と同一である。

【請求項30】 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項12記載の製造方法。

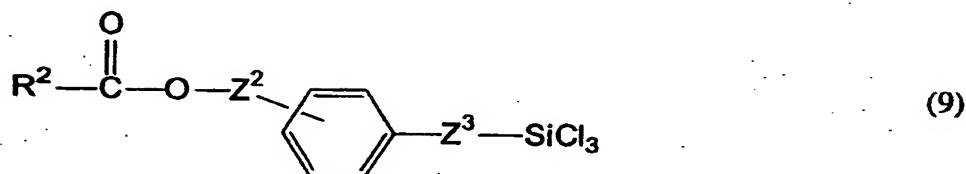
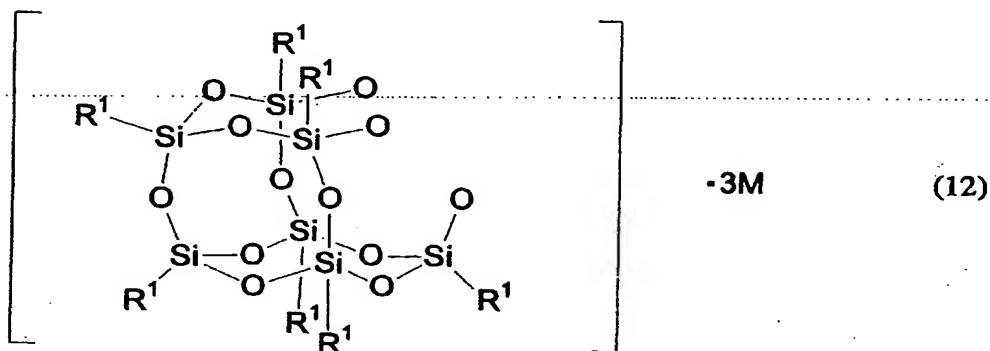


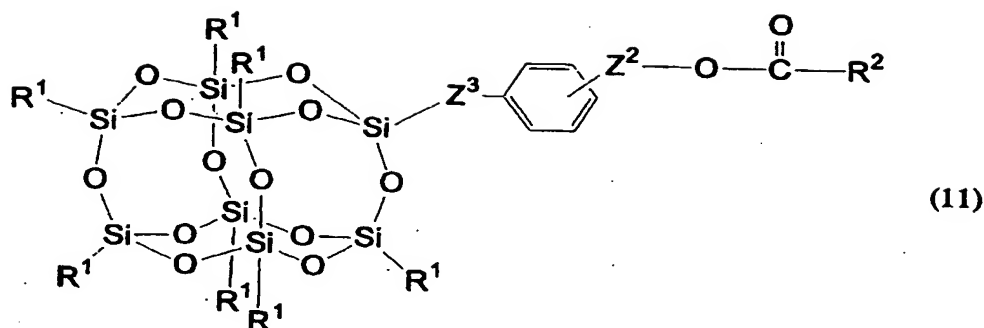


式(12)において、7個の R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチル及びフェニルアルキルからなる群から選択される同一の基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

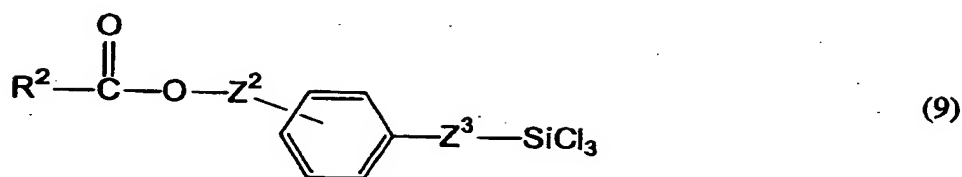
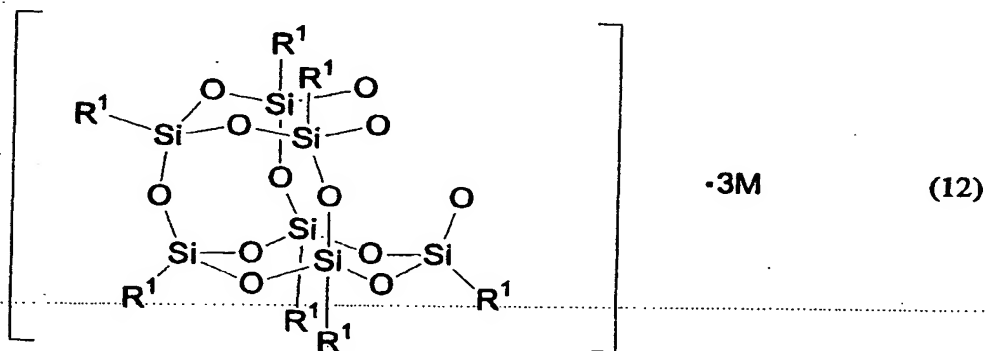
【請求項31】 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項12記載の製造方法。

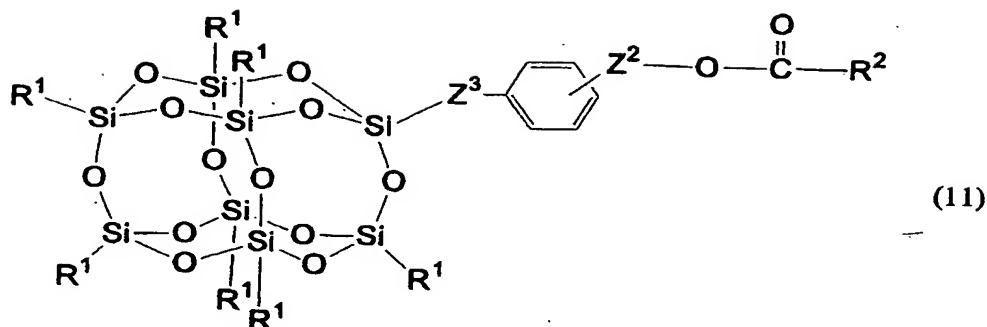




式(12)において、7個の R^1 のすべてが、エチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 M は1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

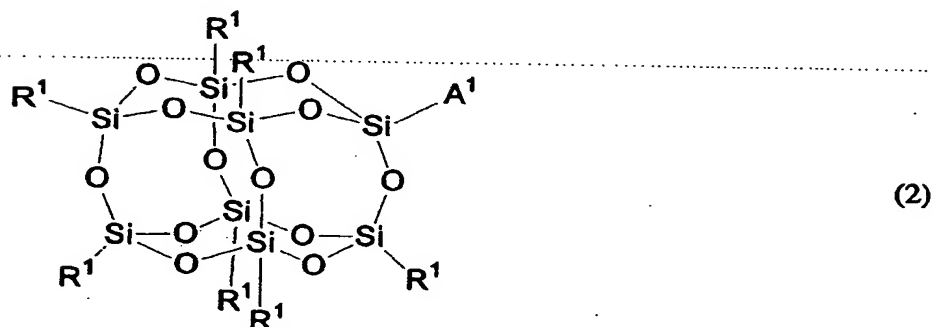
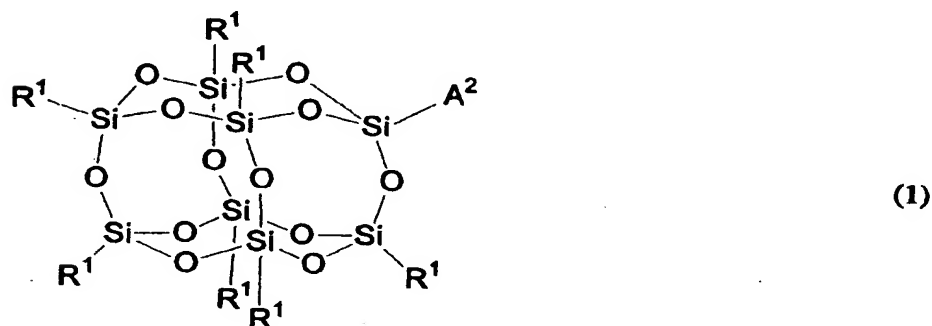
【請求項32】 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(12)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、アルコール中において酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項12記載の製造方法。





式(12)において、7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルであり、Mは1価のアルカリ金属原子である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(12)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

【請求項33】 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることによって得られる、式(1)で示されるケイ素化合物。



式(1)において、7個の R^1 は水素、炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 A^2 は末端に水酸基を有する有機基である。式(2)において、 R^1 は式(1)中の R^1 と同一であり、 A^1 はアシルオキシ基を有する有機基である。

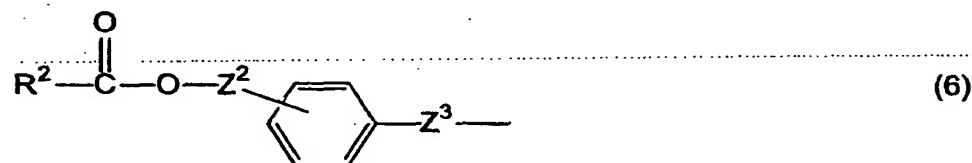
ここに、炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられていてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項34】 式(1)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 A^2 が式(3)で示される基であり、式(2)中の A^1 が式(4)で示される基である、請求項33記載のケイ素化合物。



式(3)において、 Z^1 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。このアルキレンまたはアルケニレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換えられてもよい。式(4)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^1 は式(3)中の Z^1 と同一である。炭素数1~17のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項35】 式(1)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基であり、 A^2 が式(5)で示される基であり、式(2)中の A^1 が式(6)で示される基である、請求項33記載のケイ素化合物。



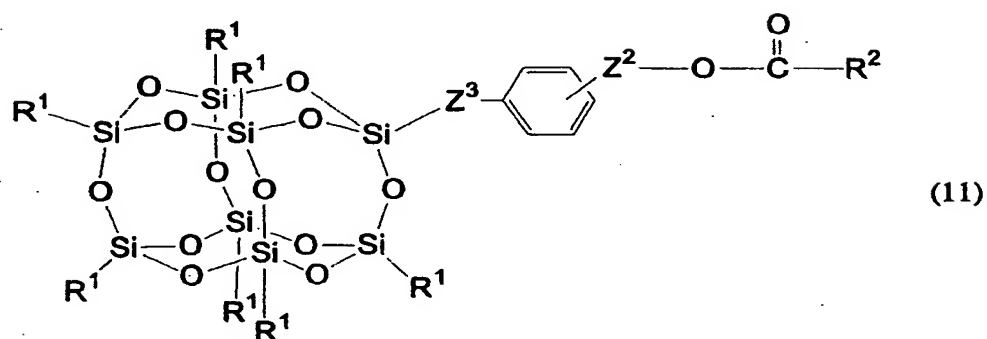
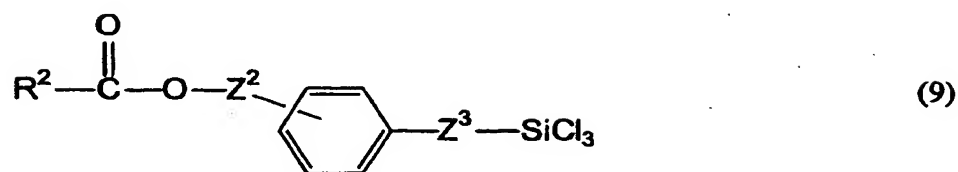
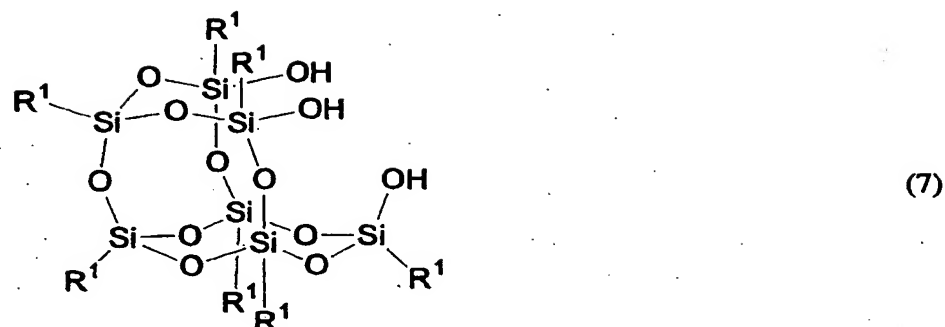
式(5)において、 Z^2 は単結合または炭素数1~3のアルキレンであり、 Z^3 は炭素数1~22のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。このアルキレン及びアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。また、ベンゼン環への Z^2 の結合位置は、任意の位置である。式(6)において、 R^2 は炭素数1~17のアルキル、炭素数2~3のアルケニル、置換または非置換のフェニル、及び非置換のフェニルアルキルからなる群から選択される基であり、 Z^2 及び Z^3 は式(5)中のこれらの記号とそれぞれ同一である。

【請求項36】 7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルである、請求項34記載のケイ素化合物。

【請求項37】 7個の R^1 のすべてが非置換のフェニルまたはトリフルオロプロピルである、請求項35記載のケイ素化合物。

【請求項38】 式(11)で示されるケイ素化合物が、式(7)で示される化合物に式(9)で示される化合物を反応させることによって製造され、次にアルコール中に於いて酸性触媒の存在下でエステル交換されることを特徴とする、請求項12記載の製造方

法。



式(7)において、7個の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロー-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル及び非置換のフェニルから選択される同一の基である。式(9)中の R^2 、 Z^2 、 Z^3 及びベンゼン環への置換基の結合位置は、請求項12に記載の式(6)におけるこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。式(11)中の記号及びベンゼン環への置換基の結合位置は、式(7)及び式(9)中のこれらの記号及び置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

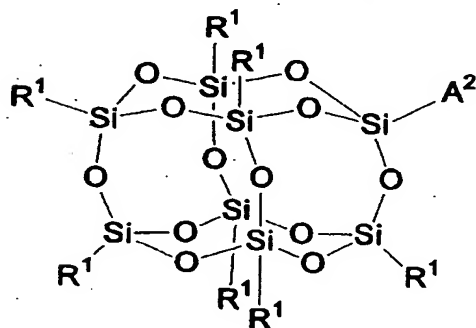
Abstract (要約書) Total 1 page
CS5116US/ CHISSO CORPRATION

【書類名】要約書

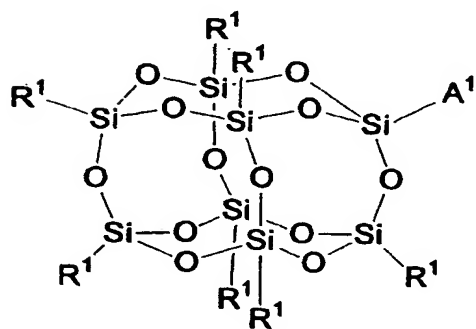
【要約】

【課題】 エステル系有機官能基を有する新規なケイ素化合物を提供し、これを出発原料とする水酸基含有T₀-シルセスキオキサン化合物の新規な製造方法を提供すること。

【解決手段】 式(2)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法による。



(1)



(2)

式(1)において、7個のR¹は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール及び置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、A²は末端に水酸基を有する有機基である。式(2)においてR¹は式(1)のR¹と同一であり、A¹はアシルオキシ基を有する有機基である。

【選択図】 なし